

ISABEL ROMERO GROVA

CORRELAÇÕES ENTRE COMPOSIÇÃO, PROPRIEDADES
FOTOFÍSICAS E COMPORTAMENTO FOTOVOLTAICO DE
COPOLÍMEROS FLUORENO-TIOFENO

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutora. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Leni Akcelrud.

Curitiba
2012



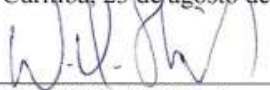
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

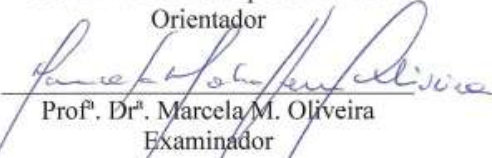
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

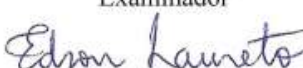
Aos 23 dias do mês de agosto de 2012, no Auditório do CHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quinquagésima primeira defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Leni Campos Akcelrud (UFPR), Wido H. Schreiner (UFPR), Marcela M. Oliveira (UFPR), Edson Laureto (UEL) Eduardo Azevedo (USP). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **ISABEL ROMERO GROVA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“CORRELAÇÕES ENTRE COMPOSIÇÃO, PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E COMPORTAMENTO FOTOVOLTAICO DE COPOLÍMEROS FLUORENO-TIOFENO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

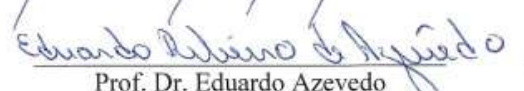
Curitiba, 23 de agosto de 2012.


Prof. Dr. Leni Campos Akcelrud
Orientador


Prof. Dr. Wido H. Schreiner
Examinador


Prof. Dr. Marcela M. Oliveira
Examinador


Prof. Dr. Edson Laureto
Examinador


Prof. Dr. Eduardo Azevedo
Examinador

Dedico este trabalho aos amores da minha vida, presentes e ausentes: meu marido Zenho e minha filha Flávia e aos meus pais Esmeralda e Manuel (*in memoriam*).

“E nossa história não estará pelo avesso. Assim, sem
final feliz. Teremos coisas bonitas para contar.
E até lá, vamos viver. Temos muito ainda por fazer.
Não olhe para trás, apenas começamos.”
Metal Contra as Nuvens — Renato Russo

AGRADECIMENTOS

À Deus o dom da vida;

Aos meus pais Esmeralda e Manuel (*in memoriam*) o amor, dedicação e princípios ensinados e jamais esquecidos;

Ao meu marido Zenho Wutkiewicz Filho por fazer parte da minha vida, por ser quem ele é e principalmente por sua infinita paciência;

À minha princesa Flávia Grova Wutkiewicz as noites mal dormidas, a cobrança de atenção, os choros, sorrisos, risadas e brincadeiras que tornaram a minha vida muito mais feliz;

À minha querida sobrinha Heloisa Silveira Grova (Lolo) e suas visitas de final de semana para estudar matemática, mas que sempre foram divertidas;

À todos da “ Wut family” o apoio, incentivo e carinho. Em especial a minha cunhada, comadre e amiga Maria Aparecida.

Aos meus amigos e compadres Heitor e Jussara e minha afilhada Bruna, o carinho e a amizade.

À profa. Dra. Leni Campos Akcelrud a orientação, exemplo e ensinamentos;

Aos colegas de trabalho do LaPPS: Bruno, Denis, Claudio, Paula, Angelita, Vitor, Fabelle, Bruno Fontes, Késia, Jeferson e Celso a ajuda e os momentos agradáveis no laboratório. Em especial agradeço Cristiano Zanlorenzi a colaboração na simulação teórica, Juliana Prestes a colaboração nas medidas de voltametria cíclica e Sandra de Melo Cassemiro a amizade, incentivo e contribuição na discussão do trabalho;

Ao DINE (Dep. Física – UFPR) em especial a Andreia Gerniski, Natasha Yamamoto e a Profa. Lucimara Stolz a colaboração na confecção das células fotovoltaicas em bicamada.

Ao Grupo de Polímeros Bernard Gross (USP – São Carlos) em especial ao Douglas Jose Coutinho e ao Prof. Roberto Mendonça de Faria a colaboração na confecção das células fotovoltaicas em BHJ.

Ao Prof. Arion Zandoná Filho (Dep. Química – UFPR) a colaboração nas medidas de GPC;

À Marilda Munaro e Camila Wolski a colaboração nas medidas de DSC e TGA.

Ao Prof. Andersson Barisson a colaboração nas medidas de RMN.

À todos os professores que contribuíram para a conclusão deste trabalho e para a minha formação: Prof. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira, Prof. Ronilson Vasconcelos Barbosa, Profa. Sônia Faria Zawadzki (Dep. Química – UFPR), Profa. Neide Kuromoto, Prof. Paulo Cesar Camargo, Profa. Thais Sydenstricker Flores-Sahagun, Prof. Cyro Ketzer Saul, Profa. Marilda Munaro (PIPE – UFPR).

Aos técnicos e ao corpo administrativo do PIPE – UFPR e DQ – UFPR;

Aos órgãos de fomento em especial ao CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento e ao INEO – instituto Nacional de Eletrônica Orgânica;

À todas as pessoas que de qualquer forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Foram estudadas as propriedades fotofísicas e fotovoltaicas de três copolímeros alternados de fluoreno-tiofeno, com estrutura similar, nos quais foram feitas inserções sistemáticas de grupos tiofeno na cadeia principal: poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-*alt*-2,5-tiofeno) (LaPPS23), poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-*alt*-5,5':2,2'-bitiofeno) (LaPPS43) e poli(9,9'-n-dihexyl-2,7-fluorene-*alt*-5,5':2,2':5',2''-tertiofeno) (LaPPS45). Os três copolímeros foram sintetizados por acoplamento Suzuki. As estruturas dos intermediários e dos produtos finais sintetizados foram caracterizadas e discutidas, com uma proposta de mecanismo para as mesmas. A caracterização fotofísica foi feita em soluções de diversas concentrações e em filme, possibilitando o acesso à influência da quantidade de grupos tiofeno nestas propriedades.

As propriedades fotovoltaicas obtidas para as células em bicamada e em blenda dispersa utilizando os polímeros LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 como camada ativa foram avaliadas, incluindo variações na construção das células, notadamente a espessura da camada polimérica. Foram estabelecidas correlações entre os comportamentos fotofísico e fotovoltaico. As propriedades eletrônicas foram avaliadas através de medidas de mobilidade, e dentro do quadro geral das propriedades dos materiais originais a previsão de melhor comportamento fotovoltaico para o polímero contendo o maior número de grupamentos tiofeno (LaPPS45) foi confirmada. No entanto, após tratamento térmico esta tendência variou, e o polímero com dois grupos tiofeno (LaPPS43) apresentou maior eficiência fotovoltaica, sete vezes maior do que o polímero original. A morfologia estudada por microscopia de força atômica revelou ser um dos fatores chave para o desempenho dos materiais para a construção de células solares.

ABSTRACT

The photophysical and photovoltaic properties of three alternated fluorene-thiophene copolymers were studied. With similar structure the copolymers differed by the numbers of thiophene units linked to each fluorene one, namely poly(9,9'-n-dihexyl-2,7-fluorene-*alt*-2,5-thiophene) (LaPPS23), poly(9,9'-n-dihexyl-2,7-fluorene-*alt*-5,5':2,2'-bithiophene) (LaPPS43) and poly(9,9'-n-dihexyl-2,7-fluorene-*alt*-5,5':2,2':5',2''-terthiophene) (LaPPS45). All three materials were synthesized through the Suzuki cross coupling polycondensation. The structures of the intermediates and of the final products were described and discussed along with a mechanistic proposal for them. The photophysical properties were studied in solutions of different concentrations and in film form, making it possible to access the influence of the number of thiophene rings in the repeating unit.

The photovoltaic properties of bilayer cells and in bulk heterojunction configurations using the polymers LaPPS 23, LaPPS 43 and LaPPS 45 as active layer were evaluated, including variations in cell parameters specially the thickness. The correlations between photophysical and photovoltaic behaviors were addressed. The electronic properties were analyzed through mobility measurements and the overall properties pointed out to LaPPS 45 as the best material, as anticipated, due to the large number of thiophene units. However, after thermal annealing the polymer containing two thiophene rings presented the best photovoltaic efficiency, seven fold greater than the pristine material. The morphology, studied by atomic force microscopy, revealed to be one of the key factors for the performance of the materials as solar cells.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 - Motivação	2
1.2 - Polímeros Semicondutores.....	2
1.2.1 - Estrutura dos Polímeros Semicondutores	3
1.2.2 - Propriedades Eletrônicas dos Polímeros Semicondutores	4
1.3 - Absorção de Fótons.....	6
1.4 - Formas de dissipação da energia absorvida	8
1.5 - Espectro solar.....	9
1.6 - Células Solares	10
1.6.1 - Princípio de Funcionamento	11
1.6.2 - Configuração das Células Solares.....	12
1.7 - Objetivos.....	14
1.7.1 - Objetivo Principal	14
1.7.2 - Objetivos Específicos.....	14
Referências Bibliográficas	15
CAPÍTULO 2: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	17
2.1 - Introdução.....	18
2.1.1 - Polímeros conjugados com grupos fluoreno	18
2.1.2 - Síntese de Polímeros Conjugados.....	20
2.1.3 - Reações de acoplamento Suzuki-Miyaura.....	21
2.2 - Experimental.....	23
2.2.1 - Reagentes e Solventes	23
2.2.2 - Equipamentos	24
2.2.3 - Procedimento Experimental	24
2.3 - Resultados e Discussões	27

2.3.1 - Síntese e caracterização estrutural do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1) ..	27
2.3.2 - Síntese e caracterização estrutural do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2).....	34
2.3.3 - Síntese e caracterização estrutural do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3).....	39
2.3.4 - Síntese e caracterização estrutural dos Polímeros	44
2.3.4.1- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	48
3.3.4.2 - Análise Elementar	51
2.3.4.3 - Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).....	52
2.3.4.4 - Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	53
2.3.4.5 - Análise termogravimétrica (TGA)	55
2.4 - Conclusões.....	56
Referências Bibliográficas	58
CAPÍTULO 3: PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS	60
3.1 - Introdução.....	61
3.1.1 - Processos fotofísicos	61
3.1.2 - Princípios de absorção.....	62
3.1.3 - Desativação dos estados excitados	64
3.2 - Experimental.....	67
3.2.1 - Reagentes e Solventes	67
3.2.2 - Equipamentos	68
3.2.3 - Procedimento Experimental	68
3.3 - Resultados e discussões	69
3.3.1 - LaPPS 23.....	69
3.3.2 - LaPPS 43.....	73
3.3.3 - LaPPS 45.....	77
3.3.4 - Efeito da inserção do tiofeno nas propriedades fotofísicas	80
3.4 - Conclusões.....	86
Referências Bibliográficas	87
CAPÍTULO 4: PROPRIEDADES FOTOVOLTAICAS	89
4.1 - Introdução.....	90

4.1.1 - Absorção do fóton e geração do éxciton.....	90
4.1.2 - Difusão e dissociação dos éxcitons	91
4.1.3 - Geração e difusão dos portadores de carga	92
4.1.4 - Coleta das cargas pelos eletrodos	92
4.1.5 - Caracterização da Célula Solar	93
4.1.6 - Célula bicamada e blenda dispersa	96
4.1.7 - Interface nas células em bicamada.....	97
4.2 - Experimental.....	100
4.2.1 - Materiais	100
4.2.2 - Equipamentos	100
4.2.3 - Procedimentos Experimentais	101
4.3 - Resultados e Discussões	102
4.3.1 - Células LaPPS 23	103
4.3.2 - Células LaPPS 43	104
4.3.3 - Células LaPPS 45	106
4.3.4 - Comparação do comportamento fotovoltaico entre as células.....	107
4.4.4.1 - Células sem tratamento térmico	107
4.4.4.2 - Células com tratamento térmico	110
4.3.5 - Célula em Blenda Dispersa (BHJ) para LaPPS 43	117
4.4 - Conclusões.....	121
Refêrendias Bibliográficas	122
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO GERAL E CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
5.1 - Conclusão Geral.....	125
5.2 - Considerações Finais	126
5.3 - Trabalhos futuros.....	128
ANEXO.....	130

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	– absorbância
AM	– massa de ar (“air mass”)
BC	– banda de condução
BV	– banda de valência
BHJ	– heterojunção em blenda dispersa (“bulk heretojunction”)
C	– concentração da solução (mol.L^{-1})
CCD	– cromatografia por camada delgada
Cs_2CO_3	– carbonato de cézio
C_{60} e C_{70}	– fulerenos
D	– integral da área do espectro de emissão
DAD	– doador-aceptor-doador
DEPT	– “distortion enhancement by polarization transfer”
DMF	– dimetilformamida
DSC	– calorimetria de varredura diferencial
EDOT	– 3,4-etilenodioxitiofeno
Et_3N	– trimetilamina
FeCl_3	– cloreto férrico
FF	– fator de preenchimento
GAP (E_g)	– lacuna energética
GPC	– cromatografia de permeação em gel
h	– constante de Planck
HCl	– ácido clorídrico
HOMO	– orbital molecular ocupado de maior energia (“Highest Occupied Molecular Orbital”)
HPLC	– cromatografia líquida de alta eficiência (“High Performance Liquid Chromatography”)
IC	– conversão interna
IPCE	– eficiência quântica externa (%)
ISC	– conversão intersistemas
ITO	– óxido de estanho e índio
J_{sc}	– densidade de corrente de curto circuito (mA/cm^2)
KI	– iodeto de potássio

K_3PO_4 – fosfato de potássio
 K_2CO_3 – carbonato de potássio
 ℓ – caminho ótico (cm)
LaPPS – Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
LED – diodo emissor de luz (“light emission diode”)
LUMO – orbital molecular desocupado de menor energia (“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”)
MM – massa molar
 M_n – massa molar numérica média (Da)
 M_w – massa molar ponderal média (Da)
 $MgSO_4$ – sulfato de magnésio
N – índice de refração
 Na_2CO_3 – carbonato de sódio
 $NaHCO_3$ – bicarbonato de sódio
NaOH – hidróxido de sódio
NBS – n-bromosuccinimida
P – potência
PA – poliacetileno
Pd – polidispersividade
 $Pd(PPh_3)_4$ – trifenilfosfina paládio (0)
 $PC_{60}BM$ – 6,6-fenil- C_{61} - metil éster ácido butírico
 $PC_{70}BM$ – 6,6-fenil- C_{71} - metil éster ácido butírico
PLED – diodo emissor de luz polimérico
PPP – poli(p-fenileno)
PPV – poli(p-fenilenovinileno)
P3HT – poli(3-hexiltiofeno)
RMN – ressonância magnética nuclear
 S_0 – estado singleto fundamental
 S_1, S_2 – estado singleto excitado
T – transmitância
TGA – análise termogravimétrica
THF – tetrahidrofurano
 TiO_2 – dióxido de titânio (titânea)
TLC – cromatografia em camada fina (“thin layer chromatography”)

TMS – trimetilsilano

T₁, T₂ – estado triplete excitado

UV – radiação ultravioleta

V_{oc} – voltagem de circuito aberto (V)

λ – comprimento de onda (nm)

ε – coeficiente de absortividade molar (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

φ – rendimento quântico

ν – frequência

η – eficiência na conversão de potência

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).....	30
Tabela 2.2: RMN ^{13}C - deslocamentos químicos para o 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).....	31
Tabela 2.3: RMN DEPT 135 - deslocamentos químicos e tipo de carbono para o 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).....	33
Tabela 2.4: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)	36
Tabela 2.5: RMN ^{13}C – deslocamentos químicos para o 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2).....	37
Tabela 2.6: RMN DEPT 135 – deslocamentos químicos e tipo de carbono para o 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2).....	38
Tabela 2.7: RMN ^1H – deslocamentos químicos, multiplicidade (constante de acoplamento) e n° de prótons para o 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)..	42
Tabela 2.8: RMN ^{13}C – deslocamentos químicos para o 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)	42
Tabela 2.9: RMN DEPT I3 – deslocamentos químicos e tipo de carbono para o 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)	43
Tabela 2.10: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o LaPPS 23.	49
Tabela 2.11: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o LaPPS 43.	50
Tabela 2.12: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o LaPPS 45.	51
Tabela 2.13: Análise Elementar, cálculo teórico e resultado experimental.	52
Tabela 2.14: Resultados da análise de GPC.....	53
Tabela 3.1: Quantidade de carbonos, hidrogênios, enxofre e valor da massa molar do mero de cada polímero.....	68
Tabela 3.2: Valores de ângulos diédricos entre anéis tiofeno-fluoreno.	84
Tabela 3.3: Valores dos orbitais de fronteira e GAP óptico	85
Tabela 4.1: Desempenho da célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 23/C ₆₀ /Al.....	104

Tabela 4.2: Desempenho da célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 43/C ₆₀ /Al.....	105
Tabela 4.3: Desempenho da célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 45/C ₆₀ /Al.....	107
Tabela 4.4: Desempenho da célula para cada polímero sem tratamento térmico.	110
Tabela 4.5: Desempenho da melhor célula para cada polímero após tratamento térmico.	112
Tabela 4.6: Valores de Mobilidade de buracos para os polímeros após tratamento térmico (cm ² /Vs).....	116
Tabela 4.7: Desempenho da célula ITO/PEDOT:PSS/LaPPS43/PCBM(1:3)/Ca/Al.	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Exemplos de polímero conjugados: PA – poliacetileno, PPP – poli(p-fenileno), PPV – poli(p-fenilenovinileno).....	3
Figura 1.2: Faixa de condutividade elétrica típica de polímero conjugados	4
Figura 1.3: Diagrama de níveis de energia (banda de valência e banda de condução)	5
Figura 1.4: Forma aromática e quinoide para o poli(p-fenileno), poli(p-fenilenovinileno), o politiofeno e o poli(isotiofeno). A contribuição relativa das estruturas de ressonância está representada pelos círculos sobre a seta (à esquerda contribuição aromática e a direita a contribuição quinoide)	6
Figura 1.5: Níveis de energia dos orbitais moleculares para o formaldeído.....	7
Figura 1.6: distinção entre estado singlete e triplete para o formaldeído: a) diferença entre spins, b) diferença de energia	8
Figura 1.7: Fluxo de fótons da luz solar (AM1.5) <i>versus</i> comprimento de onda	10
Figura 1.8: Célula fotovoltaica (PV) monocamada e dispositivo emissor de luz (LED).....	11
Figura 1.9: Configuração das células solares: a) heterojunção em bicamada e b) heterojunção em blenda dispersa (BHJ)	13
Figura 2.1: Estrutura otimizada do fluoreno alquilado.	18
Figura 2.2: Estrutura química de copolímeros com fluoreno e grupos doadores de elétrons: a) tiofeno, b) bitiofeno, c) tieno[3,2-b]tiofeno, d) solano substituído	19
Figura 2.3: Estrutura química de copolímeros fluoreno-benzotiadiazol na forma doador-aceptor-doador (DAD)	20
Figura 2.4: Reação Suzuki-Miyaura típica de formação de biarilas	21
Figura 2.5: Mecanismo geral de acoplamento Suzuki-Miyaura	22
Figura 2.6: Rota do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1)	27
Figura 2.7: Mecanismo de obtenção do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).....	28
Figura 2.8: Fotos da síntese do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1), a) início e b) final da reação.	29
Figura 2.9: Foto dos cristais de 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).....	29
Figura 2.10: Espectro de RMN ¹ H do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).....	30

Figura 2.11: Espectros de RMN ^{13}C do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).....	31
Figura 2.12: Espectros de RMN DEPT 135 do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1)	32
Figura 2.13: Curva DSC do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).....	33
Figura 2.14: Rota de síntese 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2).....	34
Figura 2.15: Mecanismo de formação do 2,7 – dibromo - 9,9' -n-dihexilfluoreno (I2)	35
Figura 2.16: Foto do cristal do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)	35
Figura 2.17: Espectro de RMN ^1H do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2) ..	36
Figura 2.18: RMN ^{13}C do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)	37
Figura 2.19: Espectros de RMN DEPT 135 do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2).....	38
Figura 2.20 : Curva de DSC do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2).....	39
Figura 2.21: Rota de síntese do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)	39
Figura 2.22: Mecanismo de formação do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)	40
Figura 2.23: Foto do cristal do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)	40
Figura 2.24: Espectro de RMN ^1H do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3) (apenas região de hidrogênios aromáticos)	41
Figura 2.25: Espectro de RMN ^1H do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3). ..	41
Figura 2.26: RMN ^{13}C do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)	42
Figura 2.27: Espectro de RMN DEPT 135 do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3).....	43
Figura 2.28: Comparação RMN ^{13}C e DEPT 135 do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3).....	44
Figura 2.29: Curva de DSC do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3).	44
Figura 2.30: Rota de síntese dos polímeros: LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45.	45
Figura 2.31: Mecanismo reação de acoplamento Suzuki-Miyaura na formação da ligação C-C entre o fluoreno e o tiofeno.....	46
Figura 2.32: Foto e estrutura dos polímeros: LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45.	47
Figura 2.33: Espectro de RMN ^1H para o LaPPS 23.....	49
Figura 2.34: Espectro de RMN ^1H para o LaPPS 43.....	50
Figura 2.35: Espectro de RMN ^1H para o LaPPS 45.....	51

Figura 2.36: Curvas de DSC: a) LaPPS 23, b) LaPPS 43 e c) LaPPS 45.....	54
Figura 2.37: Curvas termogravimétricas: a) LaPPS 23, b) LaPPS 43 e c) LaPPS 45.....	56
Figura 3.1: Diagrama de Franck-Condon – curvas de potencial de energia, transições verticais e bandas de absorção correspondentes a transição [2]. ..	62
Figura 3.2: Diagrama de Jablonski	64
Figura 3.3: Espectro de absorção, emissão e diagrama de níveis de energia eletrônico e vibracional, para molécula de antraceno	66
Figura 3.4: Estrutura dos polímeros	68
Figura 3.5: Espectros de absorção do LaPPS 23 em solução com diferentes concentrações e em filme.	70
Figura 3.6: Espectros de fluorescência do LaPPS 23 em solução com diferentes concentrações e em filme.	71
Figura 3.7: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 23 em solução diluída.....	72
Figura 3.8 Espectros de excitação e absorção do LaPPS 23 em filme.	73
Figura 3.9: Espectros de absorção LaPPS 43 em solução com diferentes concentrações e em filme.	74
Figura 3.10: Espectros de fluorescência do LaPPS 43 em solução com diferentes concentrações e em filme.	75
Figura 3.11: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 43 em solução diluída ($C = 10^{-6}$ mol/L).....	76
Figura 3.12: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 43 em filme.	77
Figura 3.13: Espectros de absorção LaPPS 45 em solução com diferentes concentrações e em filme.	78
Figura 3.14: Espectros de fluorescência do LaPPS 45 em solução com diferentes concentrações e em filme.	79
Figura 3.15: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 45 em solução diluída ($C = 10^{-6}$ mol/L).....	79
Figura 3.16: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 45 em filme.	80
Figura 3.17: Espectros de absorção LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 em filme.....	81
Figura 3.18: Espectros de fluorescência LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 em filme.....	81

Figura 3.19: Estruturas otimizadas do LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 (tetrâmeros).....	83
Figura 3.20: Curvas de voltametria cíclica para o LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45.	85
Figura 4.1: Representação dos processos de conversão e de perda em uma célula fotovoltaica.....	90
Figura 4.2: Representação da dissociação dos excitons na interface doador-acceptor	92
Figura 4.3: Curva característica J-V sob iluminação	93
Figura 4.4: Circuito elétrico equivalente incluindo resistência em série e em paralelo	95
Figura 4.5: curva J-V ideal e real, levando em consideração a inclinação da curva nos pontos $V=0$ e $V=V_{OC}$	96
Figura 4.6: Estrutura dos aceptores utilizados em célula bicamada, C_{60} e $PC_{60}BM$	97
Figura 4.7: Representação da estrutura de uma célula em bicamada com superfície a) planar e b) rugosa	98
Figura 4.8: Morfologia da blenda P3HT/PCBM: a) filme sem tratamento térmico e b) filme após tratamento térmico – bolinhas:PCBM, linhas: polímeros	100
Figura 4.9: Curvas J-V característica sob iluminação AM1.5 (100 mW/cm^2) para a célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 23/ C_{60} /Al, sem tratamento térmico, com tratamento térmico a 70°C , 100°C e 200°C	104
Figura 4.10: Curvas J-V característica sob iluminação AM1.5 (100 mW/cm^2) para a célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 43/ C_{60} /Al, sem tratamento térmico, com tratamento térmico a 70°C , 100°C e 200°C	105
Figura 4.11: Curvas J-V característica sob iluminação AM1.5 (100 mW/cm^2) para a célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 45/ C_{60} /Al, sem tratamento térmico, com tratamento térmico a 70°C , 100°C e 200°C	107
Figura 4.12 : Curva de IPCE para as células sem tratamento térmico.....	108
Figura 4.13: Diagrama de energia HOMO-LUMO dos polímeros e do acceptor (C_{60}), função trabalho do cátodo (Al), do ânodo (FTO) e da camada transportadora (PEDOT:PSS).	109
Figura 4.14: Curva J-V das células sem tratamento térmico: FTO/PEDOT:PSS/polímero/ C_{60} /Al.	110

Figura 4.15: Curva de IPCE para as células após tratamento térmico.....	111
Figura 4.16: Curva J-V das células com tratamento térmico FTO/PEDOT:PSS/polímero/C ₆₀ /Al, a) LPPS 23 , b) LaPPS 43 e c) LaPPS 45	112
Figura 4.17: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) do LaPPS 23: a) sem tratamento térmico, b) 70°C, c) 100°C e d) 200°C. Escala 500 nm.	113
Figura 4.18: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) do LaPPS 43: a) sem tratamento térmico, b) 70°C, c) 100°C e d) 200°C. Escala 500 nm.	114
Figura 4.19: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) do LaPPS 45: a) sem tratamento térmico, b) 70°C, c) 100°C e d) 200°C. Escala 500 nm.	115
Figura 4.20: Espectros de absorção com e sem tratamento térmico, a)LaPPS 23 – 100°C, b)LaPPS43 – 200°C e c)LaPPS 45 – 100°C.	117
Figura 4.21: Curvas de IPCE para célula ITO/PEDOT:PSS/LaPPS43/PCBM(1:3)/Ca/Al com diferentes espessuras de camada ativa.	119
Figura 4.22: Curvas corrente <i>versus</i> tensão (J-V) para célula ITO/PEDOT:PSS/LaPPS43/PCBM(1:3)/Ca/Al com diferentes espessuras de camada ativa.	119

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

1.1 – Motivação

A necessidade de desenvolvimento de energias renováveis com baixo custo estimula a pesquisa científica em células solares. Os materiais poliméricos têm um potencial para esta aplicação, pois podem ser utilizados em técnicas de processamento fáceis e com baixo custo.

Uma pesquisa feita com as palavras chaves “solar cells” e “polymer” na “web of science” (<http://apps.webofknowledge.com>) retornou mais de 6.870 publicações, entre o ano de 2010 e julho de 2012. Isto mostra a abrangência do assunto e a quantidade de inovações tanto em síntese de polímeros como na configuração e montagem das células.

Como contribuição no desenvolvimento desta nova tecnologia, este trabalho pretende apresentar uma correlação entre os resultados fotovoltaicos obtidos e a estrutura química do polímero utilizado como camada ativa. Esta correlação entre os polímeros propostos neste trabalho não foi encontrada na literatura até o presente momento.

1.2 – Polímeros Semicondutores

Para a aplicação em células solares, os polímeros semicondutores são os indicados porque estes materiais contêm sistemas de elétrons π deslocalizados, podem absorver luz, fotogerar cargas e transportá-las [1].

Estes polímeros possuem características interessantes do ponto de vista de aplicação em célula solar, entre estas características destacam-se:

- Ser flexível e semitransparente;
- Ser manufaturado em processos de impressão contínuos;
- Permitir uma grande área de cobertura;
- Ser de fácil integração com outros dispositivos;
- Acarretar uma redução significativa de custo comparada às tradicionais soluções;

Estes fatores estimulam a comercialização, mas para uma célula polimérica ser competitiva, deve ser levado em conta a sua eficiência, o seu tempo de vida e o seu custo [2].

No desenvolvimento de células utilizando polímeros como camada ativa, é fundamental o entendimento da natureza da estrutura eletrônica, propriedades de transporte de cargas bem como a interação entre luz-carga e cargas-cargas que ocorrem dentro do material no estado sólido [3].

Os polímeros semicondutores são polímeros com estrutura conjugada, esta sua característica estrutural irá definir suas propriedades eletrônicas e consequentemente sua aplicação.

1.2.1 - Estrutura dos Polímeros Semicondutores

Os polímeros semicondutores, como dito anteriormente, são polímeros conjugados, ou seja, possuem ligações carbono-carbono simples (σ) alternadas com ligações duplas (σ e π) ao longo da cadeia. Entre os polímeros conjugados a estrutura mais simples é a do poliacetileno, como pode ser observado na Figura 1.1. Outra estrutura de polímeros conjugados é a utilização de anel aromático intercalado por ligações simples ou por vinila (ligação simples-dupla-simples), como apresentam as estruturas do poli(*p*-fenileno) e do poli(*p*-fenilenovinileno) apresentados na Figura 1.1 [4,5,6].

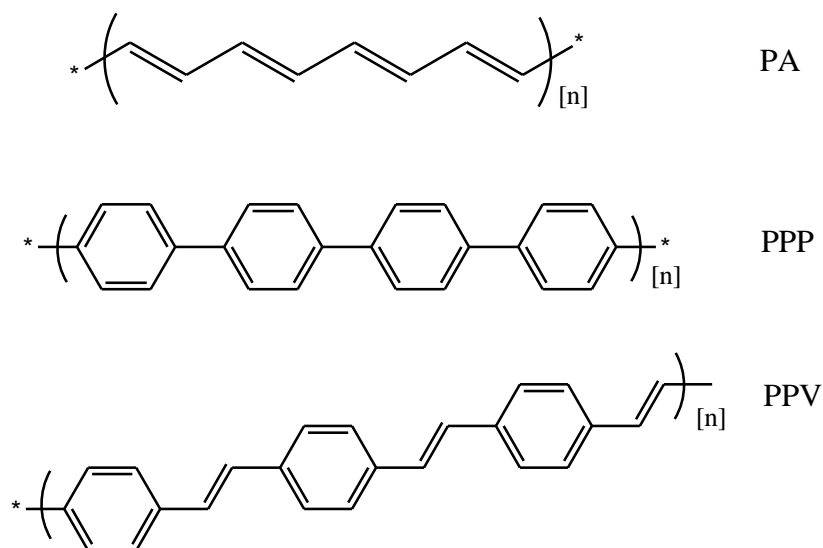


Figura 1.1: Exemplos de polímero conjugados: PA – poliacetileno, PPP – poli(*p*-fenileno), PPV – poli(*p*-fenilenovinileno).

Uma das propriedades mais interessantes dos polímeros conjugados está em apresentar condutividade elétrica desde a típica de materiais isolantes até a de metais passando pelos semicondutores, como mostrado na Figura 1.2. Isto se deve à estrutura química, ou seja, a disposição das ligações π dentro

da cadeia polimérica. Os polímeros conjugados condutores são também chamados de metais sintéticos por possuírem condutividades na ordem de grandeza dos metais [4,5].

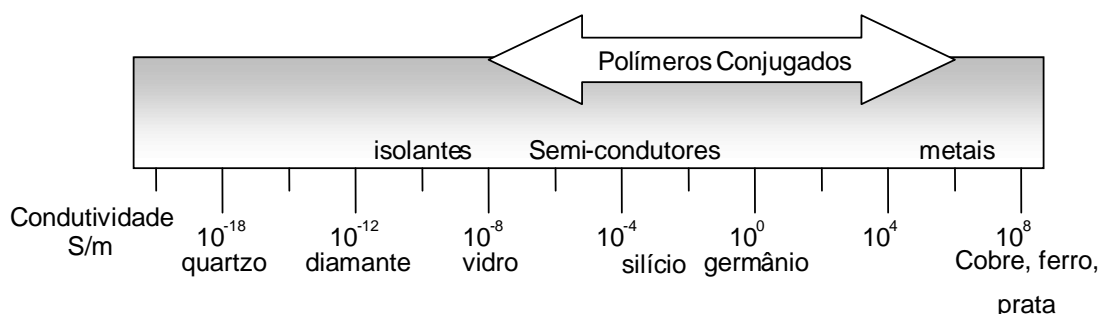


Figura 1.2: Faixa de condutividade elétrica típica de polímero conjugados

A correlação entre a estrutura química dos polímeros e as suas propriedades eletrônicas foi possível somente após da descoberta dos polímeros condutores e seus estudos posteriores feitos por Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa e Alan J. Heeger a partir dos anos 70. A importância destes trabalhos foi reconhecida com o Prêmio Nobel em 2000 concedida aos três pesquisadores mencionados [7].

1.2.2 - Propriedades Eletrônicas dos Polímeros Semicondutores

Quando um polímero conjugado apresenta uma cadeia bastante longa os orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante) dão origem a bandas de energia, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda, todos os estados eletrônicos desocupados. Estas bandas são chamadas, respectivamente, de banda de valência e de banda de condução.

O orbital de fronteira (ou limite) da banda de valência é chamado de HOMO (“Highest Occupied Molecular Orbital”) e o orbital de fronteira da banda de condução é o LUMO (“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”). A diferença entre a energia de nível HOMO e a energia de nível LUMO é chamada de lacuna de energia representada por E_{gap} ou simplesmente por GAP, como pode ser visto na Figura 1.3 [6]. O valor energético do GAP é determinante nas propriedades eletrônicas de um polímero, para energia superior a 4 eV o material é um isolante.

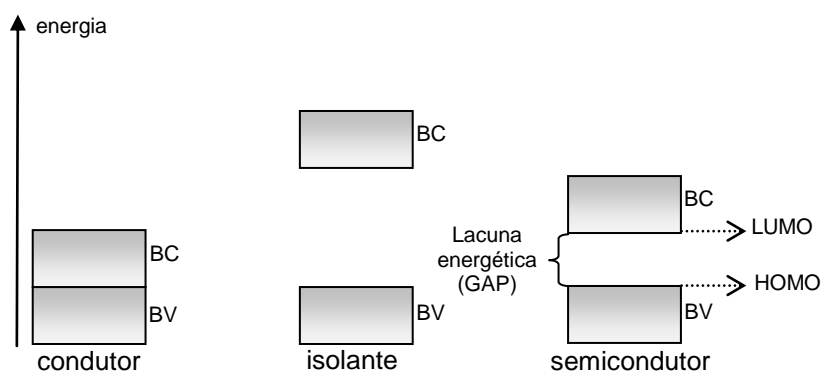


Figura 1.3: Diagrama de níveis de energia (banda de valência e banda de condução) [6,8].

Os polímeros conjugados semicondutores são formados por moléculas aromáticas como o benzeno, tiofeno, pirrol, fluoreno entre outros. Estas unidades aromáticas possuem uma diferença de nível de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes π e π^* muito larga, porém com o aumento do número de unidades aromáticas ligadas entre si, os orbitais ligantes π se sobrepõem formando um novo nível energético entre estes orbitais, o mesmo ocorrendo para os orbitais antiligantes π^* , diminuindo o valor do GAP para valores abaixo de 4 eV. Nesta magnitude estes polímeros podem ser utilizados como semicondutores [9].

Em geral a diferença entre HOMO e LUMO diminui quando o comprimento da conjugação aumenta. Entretanto, quando certa quantidade de unidades repetitivas atinge o valor do comprimento de conjugação efetivo, o valor energético do GAP permanece constante mesmo com o aumento da cadeia polimérica. Isto quer dizer que existe um limite para a redução do GAP através do aumento da conjugação [10].

O valor do GAP e a posição dos níveis energéticos do HOMO e do LUMO são características importantes na determinação das propriedades ópticas e elétricas de polímeros semicondutores e possuem grande influência no desempenho fotovoltaico. O desejável para aplicação em célula solar são polímeros com absorção alargada e baixo GAP.

Os polímeros conjugados aromáticos possuem duas formas de ressonância no estado fundamental, a primeira chamada de forma aromática e a segunda chamada de forma quinóide. A forma aromática é mais instável que a forma quinóide, levando a um maior GAP.

A população de aromáticos e quinóides em um sistema poliaromático conjugado pode ser correlacionada e representada por parâmetros geométricos, ou seja, pelo comprimento da ligação. Desta forma é possível verificar que se a contribuição da forma quinóide for maior, a energia do GAP (E_g) do sistema conjugado torna-se menor, conforme apresenta a Figura 1.4 [10].

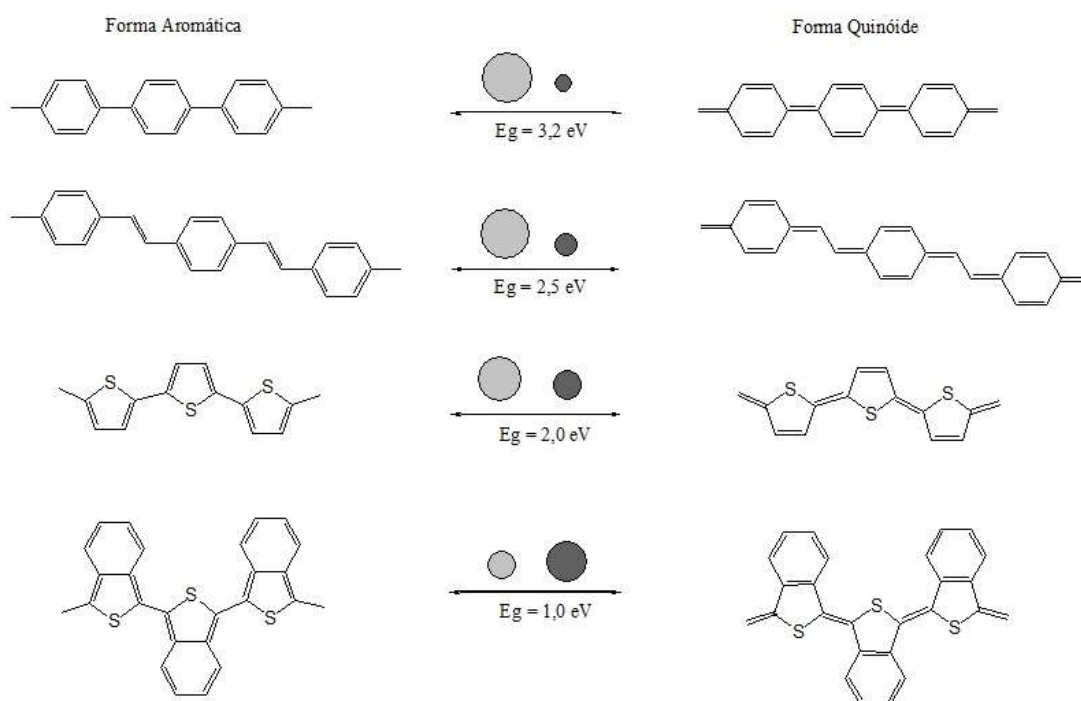


Figura 1.4: Forma aromática e quinóide para o poli(p-fenileno), poli(p-fenilenovinileno), o politiofeno e o poli(isotiofeno). A contribuição relativa das estruturas de ressonância está representada pelos círculos sobre a seta (à esquerda contribuição aromática e a direita a contribuição quinóide) [10].

Uma das melhores formas de se obter um polímero conjugado de baixo GAP é a alternância de grupos doadores de elétrons e grupos aceptores de elétrons na cadeia polimérica. Como o estudo proposto nesta tese não contempla a diminuição do GAP como estratégia para um melhor desempenho fotovoltaico este assunto não será explorado, apesar de sua importância em estudos de células solares poliméricas [10,11,12].

1.3 – Absorção de Fótons

Já foi visto anteriormente (item 1.2.2) como as bandas de condução e de valência se formam, agora vamos entender como ocorre o processo de absorção do fóton.

Para ilustrar os níveis de energia dos orbitais que podem existir em um polímero vamos utilizar a molécula de formaldeído, a qual permite todas as transições possíveis, como pode ser visto na Figura 1.5.

A absorção de um fóton com energia apropriada pode promover um elétron π (orbital ligante) para o orbital antiligante π^* , esta transição é chamada de $\pi \rightarrow \pi^*$. A promoção de um elétron σ requer muito mais energia (absorção na região do ultravioleta) e não será considerada [13].

A molécula pode também possuir elétrons não ligados pertencentes a heteroátomos tais como nitrogênio e oxigênio e são chamados de orbitais n. A promoção de um elétron de um orbital não ligado n para um orbital antiligante pode ser escrito como $n \rightarrow \pi^*$ [13].

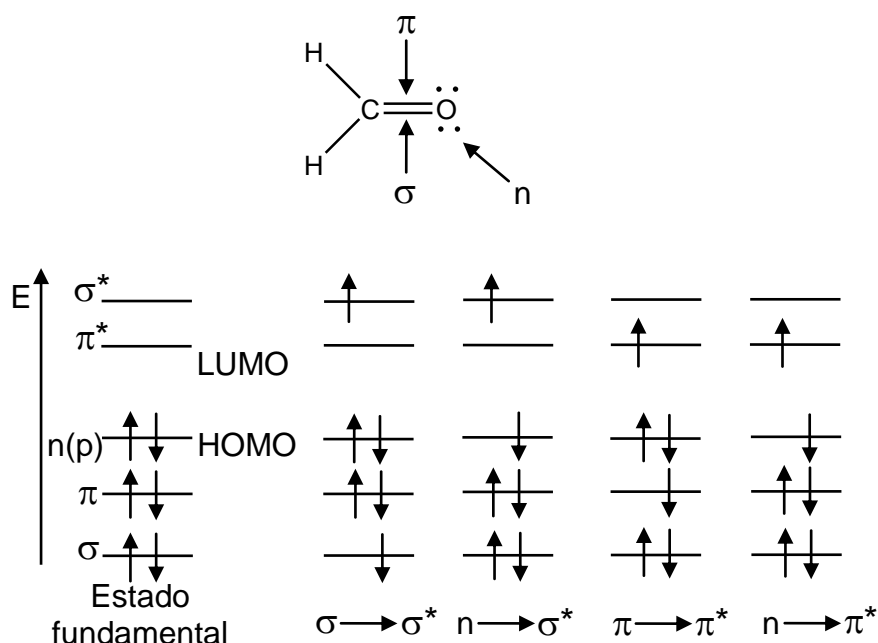


Figura 1.5: Níveis de energia dos orbitais moleculares para o formaldeído [13].

Como pode ser visto na Figura 1.5 estas transições seguem a seguinte ordem de valores energéticos: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma < \sigma \rightarrow \sigma$.

Na transição $n \rightarrow \pi^*$ um elétron é removido do oxigênio e vai para um orbital π^* localizado entre o carbono e o oxigênio. Esta transição é responsável pelo caráter de transferência de carga.

Quando um dos dois elétrons de spins contrários (no estado fundamental) é promovido a um orbital de maior energia, os spins em princípio

não mudam e este elétron passa para um orbital excitado no estado singleto. A conversão intersistema muda o spin do elétron, promovendo-o para o orbital no estado tripleto, como ilustra a Figura 1.6.

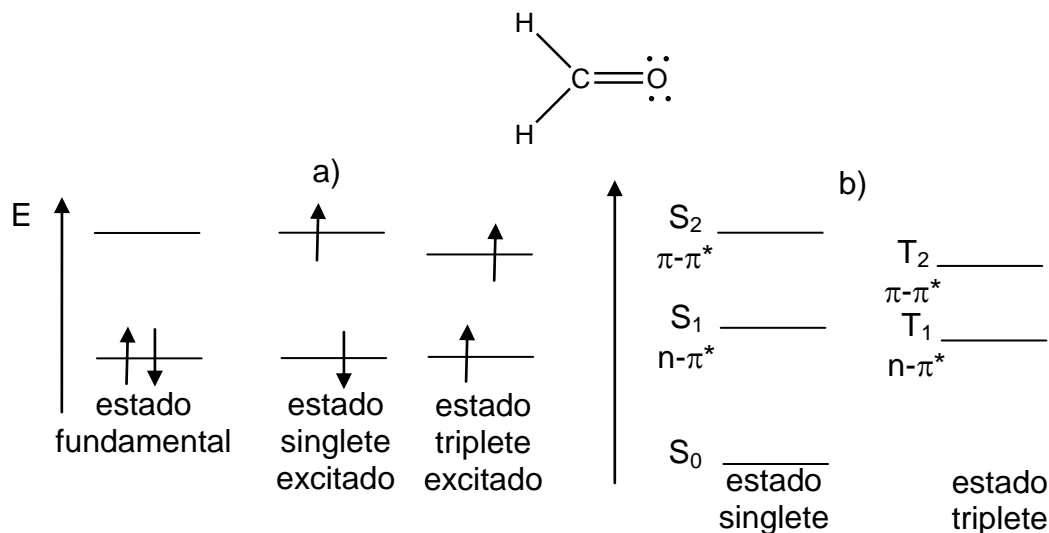


Figura 1.6: distinção entre estado singleto e tripleto para o formaldeído: a) diferença entre spins, b) diferença de energia [13].

Para o formaldeído, os orbitais ligantes e antiligantes são localizados. Nos sistemas conjugados ocorre uma sobreposição dos orbitais π , tornando os elétrons deslocalizados ao longo da cadeia. Como não existe uma sobreposição dos orbitais σ com os orbitais π , os elétrons do sistema π podem ser considerados independentes dos elétrons σ . Como visto, o aumento da conjugação diminui a energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ acarretando em uma absorção em comprimentos de onda maiores nos sistemas conjugados [13].

1.4 – Formas de dissipação da energia absorvida

Quando uma molécula é excitada por absorção de um fóton, existem várias formas através da qual pode voltar ao estado fundamental. Entre estas formas possíveis de liberação de energia estão: fluorescência, conversão interna (retorno ao estado fundamental sem emissão de radiação), cruzamento intersistemas (emissão de radiação: fosforescência e fluorescência atrasada), transferência de carga intramolecular, mudança conformacional, transferência de elétron, transferência de próton, transferência de energia, formação de excímero e exciplex [13].

Na célula solar, após a absorção do fóton, deseja-se que o elétron seja transferido, como esta transferência deve ocorrer será visto no Capítulo 4. As diversas formas de dissipação da energia absorvida são efeitos que concorrem com a transferência de elétron mostrando como pode ser complexo o caminho pelo qual o elétron percorrer a partir da absorção do fóton.

1.5 – Espectro solar

Um dos fatores limitantes na eficiência das células solares é a absorção. Materiais com grande GAP não possuem uma boa sobreposição espectral entre a sua absorção e o espectro de emissão solar.

Como exemplo, apresentamos o espectro dos fótons emitidos pelo sol e o fluxo total de fótons na Figura 1.7. O poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) possui GAP de 1,9 eV que corresponde a um pico máximo de absorção em 650 nm. Observando a curva de fluxo total de fótons, seria possível a coleta de 22,4 % dos fótons disponíveis, chegando a um valor teórico máximo de 14,3 mA/cm² de densidade de corrente. Um polímero com absorção em 1000 nm poderia coletar 53 % dos fótons com densidade de corrente teórica de 33,9 mA/cm². Lembrando que isto é apenas uma ideia de valor de corrente possível através da observação do espectro de absorção, em uma célula outros fatores devem ser levados em conta como efeito de reflexão, efeito das interfaces, morfologia do filme, mobilidade de cargas, entre outros fatores. Estes valores indicam a limitação da eficiência da célula com a absorção do material utilizado na camada ativa. [14,15].

O ideal seria que o polímero absorvesse fótons com comprimentos de onda maiores, na faixa do infravermelho, porém não podemos esquecer que a energia dos transportadores de cargas diminui com o aumento do comprimento de onda limitando a diferença de voltagem que o dispositivo produz. Então existe um GAP ótimo para o polímero (faixa onde poderá absorver) que ainda é objeto de muitos estudos [16].

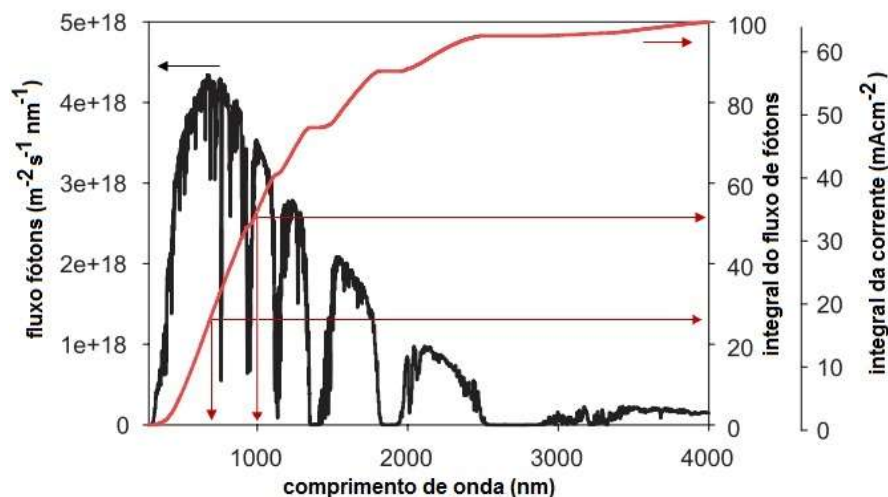


Figura 1.7: Fluxo de fótons da luz solar (AM1.5) *versus* comprimento de onda [14].

Estima-se que o núcleo do Sol libera cerca de $3,86 \cdot 10^{26}$ J de energia em forma de raios γ . Através de absorções e re-emissões esta radiação atinge a superfície solar principalmente como luz na faixa do visível. A energia desta radiação no espaço fora da atmosfera terrestre é de 1.366 W/m^2 e quando passa através da atmosfera parte da luz é perdida por absorção em regiões específicas do espectro de acordo com a massa de ar através da qual a luz passou.

A massa de ar é abreviada pela sigla AM seguida por um número que descreve essa massa de ar: fora da atmosfera terrestre a massa de ar é chamada de AM0, na superfície terrestre sob a faixa do Equador e em condições ideais o espectro está de acordo com a massa de ar AM1, já no norte da Europa e EUA a perda de energia por absorção é maior, resultando num espectro de massa de ar AM1.5, como pode ser observado na Figura 1.7. Esta é a massa de ar padrão utilizada na obtenção dos parâmetros fotovoltaicos [16].

1.6 – Células Solares

A primeira célula solar foi desenvolvida por Bell Laboratories em 1954 baseado em silício e com eficiência de 6%. Com o passar do tempo a eficiência alcançou 24% para células solares de silício cristalino, que dominam o mercado de células solares. Em 50 anos de pesquisa e desenvolvimento,

houve uma drástica redução nos custos para a produção destas células, mesmo assim representam apenas 0,1% da produção mundial de energia.

Nos anos 50 foi o início das pesquisas com corantes orgânicos (“dye”), utilizando-se as moléculas de antraceno, porfirinas e ftalocianinas. Os estudos de polímeros em células solares só foram desenvolvidos nos anos 90, o que ocorreu após a descoberta da eletroluminescência dos polímeros dopados e o desenvolvimento dos estudos para aplicação dos polímeros em LED [17].

Em 2010 foi reportada eficiência de 7,4% para uma célula solar utilizando polímero como camada ativa [18,19].

1.6.1 - Princípio de Funcionamento

A maioria das células solares orgânicas possui estrutura planar em camadas, onde a camada ativa (camada que absorve luz) é depositada entre dois eletrodos diferentes.

Um dos eletrodos deve ser transparente ou semitransparente, entre os mais utilizados está o ITO (óxido de índio e estanho). O outro eletrodo frequentemente usado é o alumínio, mas cálcio, magnésio, ouro e outros metais também podem ser utilizados.

Basicamente o princípio da célula fotovoltaica coletora de luz (PV) é o reverso do princípio dos diodos emissores de luz (LED), como representado na Figura 1.8 [17].

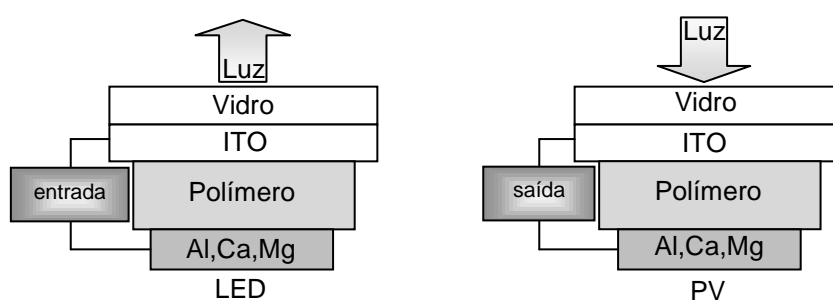


Figura 1.8: Célula fotovoltaica (PV) monocamada e dispositivo emissor de luz (LED) [17].

Na célula PV os elétrons são coletados pelo eletrodo metálico e os buracos são coletados pelo eletrodo de ITO. O contrário ocorre no LED onde os elétrons são introduzidos no eletrodo metálico (cátodo), que se recombina com os buracos introduzidos pelo eletrodo de ITO (ânodo).

O processo de conversão de luz em eletricidade através de uma célula solar polimérica é um processo complexo com etapas determinantes na capacidade de geração de eletricidade e consequentemente na eficiência da célula. Estes mecanismos serão descritos com maior profundidade no Capítulo 4, porém neste momento as etapas fundamentais estão resumidas através de quatro mecanismos gerais [14]:

- 1 – absorção do fóton pela camada ativa levando à formação do éxciton (par elétron – buraco);
- 2 – a difusão deste éxciton e a dissociação das cargas (transferência do elétron para o aceptor);
- 3 – difusão dos transportadores de carga até os eletrodos;
- 4 – coleta das cargas pelos eletrodos.

Como a dissociação do par elétron-buraco não ocorre rapidamente, a solução encontrada foi associar dois materiais com diferentes eletroafinidade e potencial de ionização, surgindo assim o conceito de heterojunção. Isto facilita a dissociação, pois o elétron é aceito pelo material com maior eletroafinidade e o buraco fica no material com menor potencial de ionização [17]. Sem esta estratégia a tendência do elétron é de retornar ao estado fundamental levando à recombinação das cargas, ou seja, a emissão de luz (fluorescência) ou mesmo a alguma das outras formas de dissipação de energia, como visto no item 1.2.4.

Os materiais com maior eletroafinidade são chamados de aceptores e são responsáveis pelo transporte dos elétrons. Os Fullerenos são considerados os melhores aceptores, entre eles C_{60} , C_{70} e seus derivados solúveis ($PC_{60}BM$ e $PC_{70}BM$). O material com menor potencial de ionização é o doador de elétrons, sendo a fase que transporta buracos. A maioria dos polímeros semicondutores pode ser utilizada como doador de elétrons [14].

1.6.2 - Configuração das Células Solares

As duas formas principais de arranjo físico do dispositivo que englobam o conceito de heterojunção são: a heterojunção em bicamada e a heterojunção em blenda dispersa - BHJ (“bulk heterojunction”), como pode ser visto na Figura 1.9:

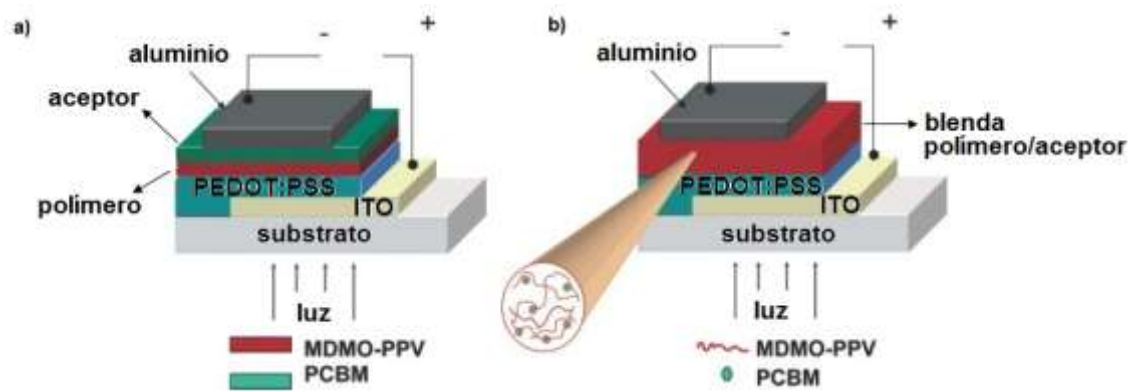


Figura 1.9: Configuração das células solares: a) heterojunção em bicamada e b) heterojunção em blenda dispersa (BHJ) [1].

- Heterojunção em bicamada: nesta configuração os semicondutores do tipo doadores e do tipo aceptores são depositados em sequência um sobre o outro. Como a difusão do éxciton é em torno de 10 a 20 nm antes de se recombinar, o éxciton gerado precisa percorrer no máximo esta distância e alcançar a interface, com isso a espessura da camada ativa deve ser otimizada [1].
- Heterojunção em blenda dispersa: nesta configuração ocorre a formação de uma blenda (mistura física) entre o doador e o acceptor exibindo uma separação de fase na ordem de 10 a 20 nm. Nesta nanoescala ocorre a formação de uma rede interpenetrante onde cada interface está a uma distância menor que o comprimento de difusão do éxciton. Esta configuração aumenta muito a área interfacial entre a fase do doador e a do acceptor, resultando em melhor desempenho da célula [1].

Na configuração em bicamada as fases do doador e do acceptor estão separadas enquanto que na heterojunção em blenda dispersa as fases estão intimamente misturadas e devem formar uma rede interpenetrante e bicontínua para que ocorra a percolação das cargas [1,11].

Existem outras configurações de células criadas na tentativa de melhorar o desempenho entre elas: as células nanoestruturadas que consistem no preenchimento de uma estrutura nanoporosa rígida inorgânica pelo polímero, por exemplo utilizando TiO_2 ; a utilização de blenda polímero/nanopartículas, por exemplo CdSe; e a configuração de célula Tandem, que consiste em células em série aumentando a absorção de luz [16].

Ao final desta introdução inicial, apresentamos os objetivos deste trabalho. No **Capítulo 2** apresentamos a síntese e caracterização dos monômeros e dos polímeros obtidos. Todas as sínteses foram descritas e discutidas com uma proposta de mecanismo para as mesmas. A caracterização estrutural comprovou a obtenção dos polímeros LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45, esta caracterização foi completada com a caracterização térmica.

No **Capítulo 3** apresentamos o estudo fotofísico. Em um primeiro momento apresentamos este estudo de forma individual considerando o comportamento de soluções com diferentes concentrações e filme. Em um segundo momento, apresentamos a comparação entre os três polímeros a fim de avaliar o comportamento fotofísico com relação à variação da quantidade de grupos tiofeno na cadeia principal.

No **Capítulo 4** apresentamos as propriedades fotovoltaicas obtidas para as células em bicamada utilizando os polímeros LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 como camada ativa. O desempenho das células em blenda dispersa (BHJ) com a variação da espessura da camada ativa (blenda LaPPS 43/PCBM), também é discutido.

No **Capítulo 5** estão apresentadas as conclusões gerais do trabalho e as considerações finais.

1.7 – Objetivos

1.7.1 - Objetivo Principal

- Correlacionar propriedades fotovoltaicas com a estrutura química de uma série de polímeros conjugados, nos quais foram feitas inserções sistemáticas de grupos tiofeno.

1.7.2 - Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os monômeros necessários;
- Sintetizar os copolímeros fluoreno-tiofeno através de Acoplamento Suzuki;
- Fazer a caracterização estrutural e térmica dos polímeros obtidos;
- Fazer a caracterização fotofísica dos polímeros obtidos;
- Obter as propriedades fotovoltaicas de uma célula utilizando os polímeros obtidos como camada ativa.

Referências Bibliográficas

- 1 - GÜNES, S. NEUGEBAUER H. and SARICIFTCI, N. S., *Chem. Rev.*, 107, 1324–1338, 2007.
- 2 - BRABEC, C. J., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83, 273–292, 2004.
- 3 - FACCHETTI, A., *Chem. Mater.*, 23, 733–758, 2011.
- 4 - GROVA, I. Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-óptica do Poli(9,9'-n-di-hexil-2,7-fluoreno-diilvinileno-alt-2,5-tiofeno), Dissertação Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- 5 - FAEZ, R., REIS, C., FREITAS, P. S., KOSIMA, O. K., RUGGERI, G. e DE PAOLI, M.-A., *Química Nova na Escola*, 11, 2000.
- 6 - HÜMMELGEN, I. A., ROMAN, L. S. e DE LIMA, J. R., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jul/Set, 1998.
- 7 - HEEGER, A. J., *Rev. Mod. Phys.*, 73, 3, 2001.
- 8 - TEIXEIRA, B., JARDIM, W. F., Processos oxidativos avançados, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004. Retirado do site: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf> em 03-04-2012;
- 9 - QIU, R., SONG, L., ZHANG, D., MO, Y., BREWER E. and HUANG, X., *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy*, Volume 2008, Article ID 164702, doi:10.1155/2008/164702, 2008.
- 10 - CHENG, Y.-J., YANG, S.-H. HSU, C.-S., *Chem. Rev.*, 109, 5868–5923, 2009.
- 11 - CHOCHOS, C. L., CHOULIS, S. A., *Progress in Polymer Science*, 36, 1326–1414, 2011.
- 12 - ZHOU, H., YANG, L., LIU, S., YOU, W., *Macromolecules*, 43, 10390–10396, 2010.
- 13 - VALEUR, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- 14 - CAI, W., GONG, X., CAO, Y., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 114–127, 2010.
- 15 - BUNDGAARD, E., KREBS, F. C., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 954–985, 2007.

- 16 - HELGESEN, M., SØNDERGAARD R. and KREBS, F. C., *J. Mater. Chem.*, 20, 36–60, 2010.
- 17 - SPANGGAARD, H., C. KREBS, F. C., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83, 125–146, 2004.
- 18 - XIE, L.-H., YIN, C.-R., LAI, W.-Y. , FAN, Q.-L., HUANG, W., *Prog. Polym. Sci.*, 2012, doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.02.003
- 19 - LIANG, Y. AND YU, L., *Accounts of Chemical Research*, 43, 1227-1236, 2010.

CAPÍTULO 2: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

2.1 – Introdução

2.1.1 - Polímeros conjugados com grupos fluoreno

O fluoreno é uma molécula rígida e planar formando polímeros com grande GAP, mas com energia de HOMO baixa, sendo, portanto altamente estável a fotodegradação e a oxidação térmica durante o funcionamento de um dispositivo [1].

As moléculas de fluoreno podem sofrer substituições na posição do Carbono 9, conferindo uma maior solubilidade ao polímero e diminuição da predisposição à oxidação nesta posição, o que levaria à formação da fluorenona [2]. O fluoreno também sofre substituições por bromo nas posições 2,7 do anel aromático, conferindo versatilidade à molécula com relação às reações catalisadas por paládio.

A Figura 2.1 apresenta a estrutura otimizada do fluoreno alquilado (calculado no programa Gaussian), mostrando as duas hexilas que substituíram os hidrogênios da posição 9. A Figura também indica as posições 2 e 7 na estrutura possíveis de substituição de seus hidrogênios por outros grupos.

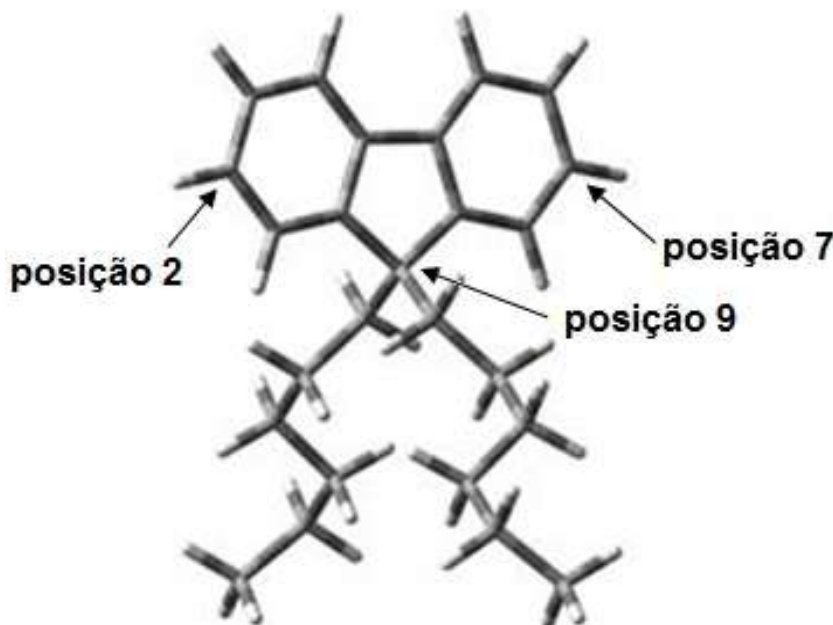


Figura 2.1: Estrutura otimizada do fluoreno alquilado.

O homopolímero formado apenas por moléculas de fluoreno, o polifluoreno, apresenta inúmeras vantagens como alta eficiência quântica luminescente, alta mobilidade de buracos e alta estabilidade térmica, por isso

foi amplamente utilizado como material luminescente em dispositivos (PLED). Este polímero seria promissor como camada ativa de células solares devido ao seu baixo nível energético de HOMO, que poderia gerar altos valores de voltagem de circuito aberto (Voc), além da alta mobilidade de buracos, que poderia levar a altos valores de corrente de curto-circuito (Jsc), mas devido ao seu elevado valor de GAP (3,0 eV) torna-se ineficiente na absorção dos fótons da luz solar, como já foi comentado no item 1.5 [2,1,3].

Este inconveniente pode ser minimizado utilizando-se a unidade fluoreno na formação de copolímeros com outras unidades aromáticas, com isso forma-se copolímeros com menores valores do GAP, melhorando a eficiência na coleta dos fótons [1].

Entre as formas mais exploradas de formação de copolímeros com fluoreno estão os polímeros contendo grupos doadores de elétrons e os polímeros contendo grupos aceptores de elétrons. A habilidade em doar ou aceitar elétrons está relacionada com valores baixos ou altos de eletroafinidade, respectivamente [4].

- Copolímeros contendo fluoreno e grupos doadores de elétrons: esta natureza de doar elétrons é característica de anéis aromáticos com 5 membros e com heteroátomo na sua estrutura, como enxofre e oxigênio [4]. A Figura 2.2 apresenta copolímeros de fluoreno com estes grupos doadores de elétrons, apresentando GAP menor que do polifluoreno [5,1].

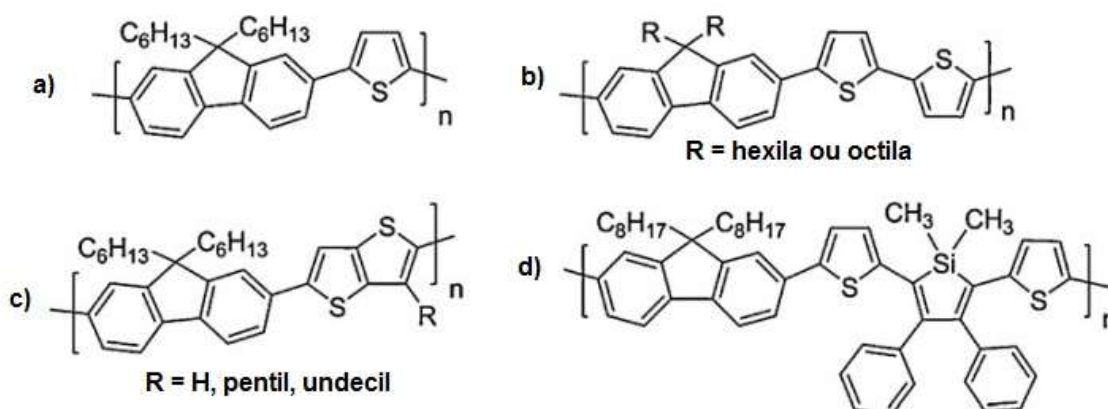


Figura 2.2: Estrutura química de copolímeros com fluoreno e grupos doadores de elétrons: a) tiofeno, b) bitiofeno, c) tieno[3,2-b]tiofeno, d) solano substituído [5].

- Copolímeros contendo fluoreno e grupos aceptores de elétrons: esta natureza de aceitar elétrons é característica de anéis aromáticos com 6 membros que contenham grupo retirador de elétrons, normalmente nitrogênio [4]. Estes grupos aceptores de elétrons podem ser o selenofeno e o benzoselenodiazol, o selênio possui grande força de baixar o GAP. O grupo aceptor de elétrons mais utilizado é o 2,1,3-benzotiadiazol que pode ser copolimerizado de forma alternada ao fluoreno, com ou sem ramificações ou ainda na estrutura doador-aceptor-doador (D-A-D), como indicado na Figura 2.3 [1,5], obtendo-se polímeros considerados de baixo GAP, ideais para a utilização em célula solar devido a eficiência na absorção da luz solar.

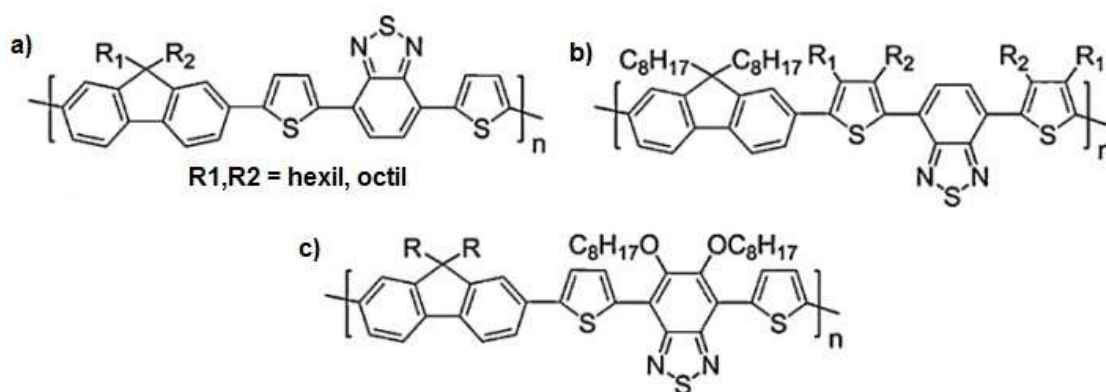


Figura 2.3: Estrutura química de copolímeros fluoreno-benzotiadiazol na forma doador-aceptor-doador (DAD) [5].

2.1.2 - Síntese de Polímeros Conjugados

A construção de polímeros conjugados ocorre na maioria dos casos pela ligação simples entre anéis aromáticos, sendo que, estas reações podem ser feitas por via química ou eletroquímica. Por via química as reações mais comuns utilizadas são as catalisadas por metal de transição, na sua maioria níquel e paládio, mas outros metais também podem ser utilizados.

Existem diversos nucleófilos organometálicos e dependendo deste nucleófilo define-se o tipo da reação catalisada por metal, entre os mais utilizados estão: os reagentes de Grignard (acoplamento Kumada), reagentes organo-estanho (acoplamento Stille), reagentes boronados (acoplamento Suzuki-Miyaura), reagentes organocobre (acoplamento Sonogashira). Destes o acoplamento Stille e o Suzuki são os mais utilizados na formação de copolímeros conjugados utilizados para aplicação em célula solar [1].

Na preparação de homopolímeros um caminho alternativo é o acoplamento Yamamoto utilizando níquel. Na obtenção de polímeros conjugados contendo grupo vinila as reações de Wittig-Horner e a condensação de Knoevenagel são as mais utilizadas [1].

Neste trabalho todas as polimerizações foram feitas por acoplamento Suzuki-Miyaura entre um composto dibromado e um composto di-ácido-borônico levando a formação de copolímeros alternados.

2.1.3 - Reações de acoplamento Suzuki-Miyaura

O acoplamento Suzuki-Miyaura é o mais eficiente e o mais utilizado quando trata-se da formação de biarilas. Isto ocorre devido à disponibilidade comercial de diversos compostos boronados e bromados, condições relativamente suaves de reação, fácil remoção e manipulação dos compostos boronados, insignificante efeito de impedimento estérico além da utilização de reagentes organometálicos mais seguros ambientalmente quando comparados a outros reagentes organometálicos [6,7].

Estas reações são tão importantes que em 2010, os pesquisadores Akira Suzuki, Ei-Ichi Negishi e Richard Heck receberam o Prêmio Nobel em Química pela contribuição no desenvolvimento de pesquisas em síntese orgânica através de acoplamento catalisado por paládio. Estes estudos possibilitaram o desenvolvimento de novos compostos utilizados na indústria farmacêutica, produtos agrícolas e materiais de alta tecnologia [8].

A reação de Suzuki-Miyaura típica na formação de biarilas ocorre entre o ácido fenilborônico e um haleto de arila em presença de tetrakis(trifenilfosfina) Paládio (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) como catalisador, solução aquosa de carbonato de sódio (Na_2CO_3) como base e benzeno como solvente, conforme apresentado na Figura 2.4.

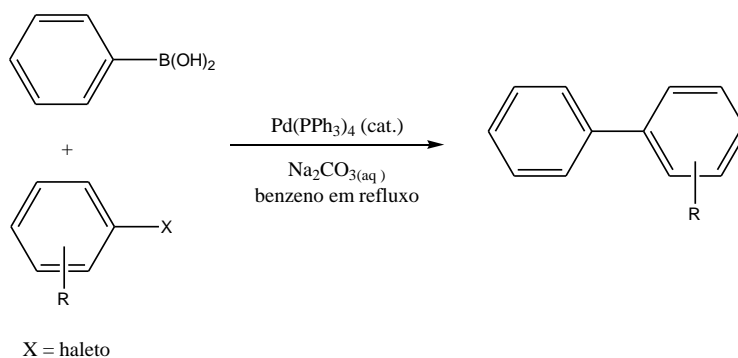


Figura 2.4: Reação Suzuki-Miyaura típica de formação de biarilas [9].

Em geral o ciclo catalítico de reações organometálicas envolve a adição oxidativa, a transmetalção e a eliminação redutiva, como apresentado na Figura 2.5. Cada etapa destas envolve conceitos de difícil compreensão, como a troca de ligantes, mas não há dúvida quanto a formação dos intermediários 1 e 2, mostrados na figura 2.5, que podem ser isolados e caracterizados por análise espectroscópica [9].

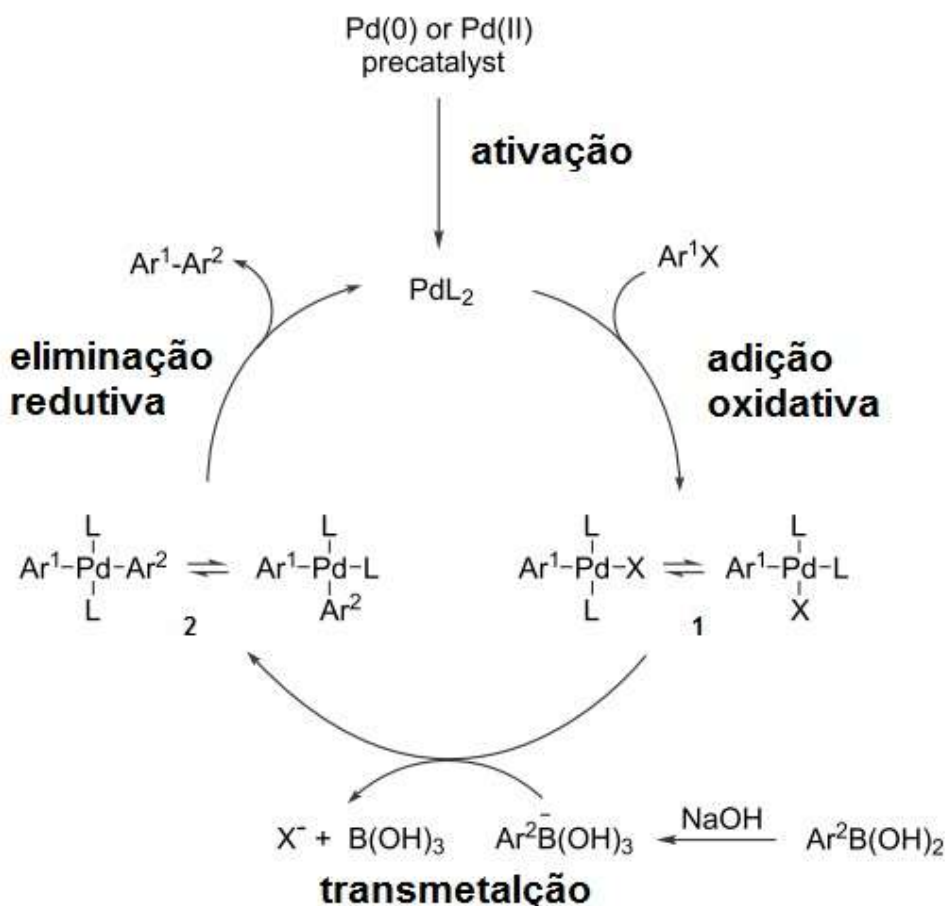


Figura 2.5: Mecanismo geral de acoplamento Suzuki-Miyaura [6].

Várias modificações nas condições de reações já foram feitas em relação à síntese clássica de biarilas mostrada na Figura 2.5, como por exemplo, a utilização de outros catalisadores como o $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ e a combinação de outras bases tais como Et_3N , NaHCO_3 , Cs_2CO_3 , K_3PO_4 . Estas reações tiveram bons resultados com iodo e bromoarilas, porém derivados clorados apresentaram baixa reatividade que foi atribuída a não adição oxidativa ao Pd(0) por causa da força da ligação C-Cl [6,9].

As bases mais fortes, como NaOH aquoso, aceleram o acoplamento de ácidos borônicos mais estericamente impedidos, para ácidos borônicos menos

impedidos os melhores resultados foram com base mais fracas, como o K_3PO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 .

Os ácidos e os ésteres borônicos são muito nucleofílicos existindo uma grande variedade de compostos além de serem menos tóxicos que os organo-estanhos. Porém, estes organo-boronados possuem limitações como: possibilidade de hidrólise da ligação carbono-boro; os ácidos borônicos são frequentemente difíceis de purificar e os ésteres não possuem muita variedade de compostos, ambos ácidos e ésteres são sensíveis ao ar [6,9].

Estas descrições da reação e de suas condições foram para a formação de biarilas, como os monômeros apresentam dois grupos reativos, a polimerização ocorreu através de consecutivas transformações no ciclo catalítico, possibilitando o crescimento da cadeia e a formação do polímero.

2.2 – Experimental

2.2.1 - Reagentes e Solventes

Reagentes usados conforme recebidos: 1-bromo-hexano (Aldrich, 98%), 2-bromo-benzeno (Acros, 99%), 2,5-tiofenodiborônico ácido (Aldrich, 99%), 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno (Aldrich, 99%), 9,9'-n-di-hexil-fluoreno-2,7-diborônico ácido (Aldrich, 97%), bicarbonato de sódio – $NaHCO_3$ (Biotec), n-bromosucinimida – NBS (Aldrich, 99%), carbonato de potássio – K_2CO_3 (Vetec), cloreto férrico P.A. – $FeCl_3$ (Reagen), cloreto de trioctilmetilamônio - Aliquat® 336 (Acros), fluoreno (Aldrich, 98%), hidróxido de potássio – KOH (Vetec, 98%), iodeto de potássio – KI (Vetec, 99%), sílica gel TLC grau standard contendo indicador fluorescente (Aldrich), sílica TLC em lâmina de alumínio com indicador fluorescente (Fluka) sulfato de magnésio – $MgSO_4$ (Acros, 97%), ter-butóxido de potássio (Acros, 98%), ter-tiofeno (Aldrich, 99%), tetrakis(trifenilfosfina)Palladium(0) – $[Pd(PPh_3)_4]$ (Acros, 99%).

Solventes usados conforme recebidos: acetato de etila P.A. (Vetec), acetona P.A. (Vetec), ácido clorídrico 37% P.A. (Vetec), diclorometano P.A. (Vetec), etanol P.A. (Vetec), clorofórmio P.A. (Vetec), clorofórmio-d (Aldrich, 99%), éter de petróleo P.A. (Quimex), hexano P.A. (Vetec), metanol P.A. (Vetec), tolueno P.A. (Vetec).

Solventes tratados conforme procedimento descrito em literatura [10]: dimetilformamida P.A.- DMF (Vetec), dimetilsulfóxido P.A. - DMSO (Vetec).

2.2.2 - Equipamentos

- Análise Elementar – Perkin-elmer CHNS 2400 (Central Analítica / IQ-USP/SP). Utilizado para obtenção das quantidades relativas de C,H,S nos polímeros sintetizados.
- Análise termogravimétrica (TGA) - Balança termogravimétrica Netzsch, TG – 209, em atmosfera inerte de N₂ entre 20 °C e 550 °C e atmosfera oxidante de O₂ entre 550 °C e 800 °C, 20 °C/min (Lactec/PR). Utilizado para a obtenção da análise térmica.
- Calorimetria de varredura diferencial (DSC), Netzsch DSC 204 F1, em atmosfera de N₂, 10 °C/min, 15 mL/min (Lactec/PR). Utilizado para a obtenção da análise térmica.
- Cromatografia por camada delgada (CCD), sílica TLC em lâmina de alumínio com indicador fluorescente, fase móvel indicada no procedimento experimental (LaPPS). Utilizado como primeiro indicador de obtenção do produto desejado.
- Cromatografia de permeação em gel (GPC) – Waters 1515 isocratic HPLC pump, waters 2487 dual λ absorbance detector, waters 2414 refractive index detector. Eluente: THF grau espectroscópico, padrões: poliestirenos, solução polimérica: 2 mg de polímero em 2 mL de THF (DQ/UFPR). Utilizado para obter os valores de massa molar dos polímeros.
- Ressonância magnética nuclear (RMN) - Espectrômetro Bruker AC 200 MHz utilizado para a análise de ¹H, ¹³C e ¹³C-DEPT 135 (DQ/UFPR). Utilizado para a obtenção dos espectros de ressonância magnética dos intermediários.
- Ressonância magnética nuclear (RMN) - Espectrômetro Bruker AC 400 MHz utilizado para a análise de ¹H (DQ/UFPR). Utilizado para a obtenção dos espectros de ressonância magnética dos polímeros. Somente para o LaPPS 45 foi necessária a utilização de temperatura de 70°C.

2.2.3 - Procedimento Experimental

Além da síntese, o procedimento experimental apresenta a purificação do composto desejado em cada etapa de reação. Os procedimentos descritos a seguir foram adaptados a partir de literatura prévia [11,12,13,14,15,16,17].

- **9,9'-n-dihexilfluoreno (I1):** Em um balão foram adicionados: fluoreno (16g, 0,048 mol), hidróxido de potássio (25 g, 0,446 mol), iodeto de potássio (0,08g) e DMSO (50 mL), deixados em agitação à temperatura ambiente

durante 2 horas. Então foi adicionado gota à gota 1-bromohexano (20 mL, 23,4 g, 0,144 mol). A mistura foi deixada em agitação por 2 dias. Após este período o conteúdo do balão foi diluído em 400 mL de água e 400 mL de clorofórmio, separando-se a fase orgânica da fase aquosa. A água residual foi removida da fase orgânica pelo sulfato de magnésio (MgSO_4). O óleo obtido após a concentração da fase orgânica sob vácuo foi purificado por coluna cromatográfica usando hexano como fase móvel e sílica gel como fase estacionária resultando em um óleo incolor. A recristalização em hexano formou 13,8 g de cristais incolores. O rendimento da reação foi de 86,7 %.

- **2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2).** O 9,9'-n-dihexilfluoreno (2,5 g, 7,48 mmol), n-bromosuccinimida (NBS) (5,329 g, 29,94 mmol), cloreto férrico (0,1 g) e dimetilformamida (DMF) anidra (60 mL) foram misturados e deixados em agitação e refluxo durante 5 h na ausência de luz. A mistura reacional foi então derramada em água e extraída em diclorometano. A fase orgânica foi lavada exaustivamente por HCl diluído, solução saturada de bicarbonato de sódio e água. Em seguida ocorreu a remoção de água com MgSO_4 e o solvente (diclorometano) foi evaporado sob vácuo. O líquido concentrado foi purificado em coluna cromatográfica usando hexano como fase móvel e sílica gel como fase estacionária e então foi recristalizado em etanol. Resultando em 2,783 g de um sólido branco. O rendimento da reação foi de 75,6 %.
- **5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3).** O n-bromosuccinimida (NBS) (385,2 mg, 2,16 mmol) foi dissolvido em 10 mL de DMF anidro em um balão com agitação mecânica. A esta solução foi adicionado gota à gota uma solução de tertiofeno (256 mg, 1,03 mmol) em DMF anidro (10 mL) na ausência de luz. Esta mistura foi deixada em agitação a temperatura ambiente por 3 h e então derramada em água. O material orgânico foi extraído com clorofórmio e lavado com água. O produto foi purificado em coluna cromatográfica usando uma mistura de éter de petróleo/acetato de etila (5:1 em volume) como fase móvel e sílica gel como fase estacionária, após o material foi recristalizado em etanol. Resultando em 338 mg de um sólido amarelo. O rendimento da reação foi de 80,6%.

- **Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-*alt*-2,5-tiofeno) (LaPPS 23).** Foram adicionados ao balão: o composto I2 (1,0g, 2,03 mmol), 2,5-tiofenodiborônico ácido (0,366g, 2,13 mmol), Aliquat® 336 (1 mL), tolueno (30 mL) e solução aquosa 2M de carbonato de potássio (10 mL, 20 mmol) após agitação e purga com nitrogênio por 30 minutos foi adicionado o catalisador tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) (8 % massa do ácido borônico). Esta mistura foi agitada vigorosamente 5 dias em refluxo, sob atmosfera de nitrogênio e ausência de luz. Para fechar as pontas do polímero foi adicionada uma solução do 0,223 mL de 2-bromobenzeno (1,0 % mol do ácido borônico) em tolueno e deixada em agitação por mais 12h em refluxo. A mistura reacional foi então resfriada a temperatura ambiente e adicionada gota a gota a uma solução metanol/acetona/HCl(1M) (1:1:0,5 em volume) sob agitação. O material precipitado foi filtrado e purificado em coluna cromatográfica usando clorofórmio como fase móvel e sílica gel como fase estacionária. O solvente foi evaporado a vácuo e novamente precipitado como indicado anteriormente. O polímero obtido foi filtrado e purificado novamente por extração por Soxhlet em metanol. Resultando 600 mg de um sólido amarelo. O rendimento da polimerização foi de 72,4 %.
- **Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-*alt*-5,5':2,2'-bitiofeno) (LaPPS 43).** Semelhante ao procedimento indicado para o LaPPS 23 utilizando os compostos: 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno (500 mg, 1,54 mmol), 9,9'-n-dihexilfluoreno-2,7-diborônico ácido (683 mg, 1,62 mmol), Aliquat® 336 (1 mL), tolueno (40mL), solução aquosa de carbonato de potássio (11,7 mL) e tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) (37 mg), 2-bromobenzeno (0,218 mL). Resultando 684 mg de um sólido alaranjado. O rendimento da polimerização foi de 89,5%.
- **Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-*alt*-5,5'':2,2':5',2''-tertiofeno) (LaPPS 45).** Semelhante ao procedimento indicado para o LaPPS 23 utilizando os compostos: 9,9'-n-dihexilfluoreno-2,7-diborônico ácido (87,5 mg, 0,201 mmol), composto I3 (88,4 mg, 0,218 mmol), Aliquat 336 (1 mL), tolueno (20 mL), solução aquosa de carbonato de potássio (6 mL) e tetrakis(trifenilfosfina)palladium(0) (7 mg), 2-bromobenzeno (0,210 mL). Resultando 117 mg de um sólido alaranjado. O rendimento da polimerização foi de 89,9%.

2.3 – Resultados e Discussões

Para obter os monômeros foram necessárias três etapas de reações anteriores à polimerização obtendo-se os compostos: 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1), 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2) e 5,5'-dibromo-tertiofeno (I3).

A polimerização ocorreu através de reação de Acoplamento Suzuki entre um composto dibromado e outro composto boronado na presença de catalisador de paládio.

2.3.1 - Síntese e caracterização estrutural do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1)

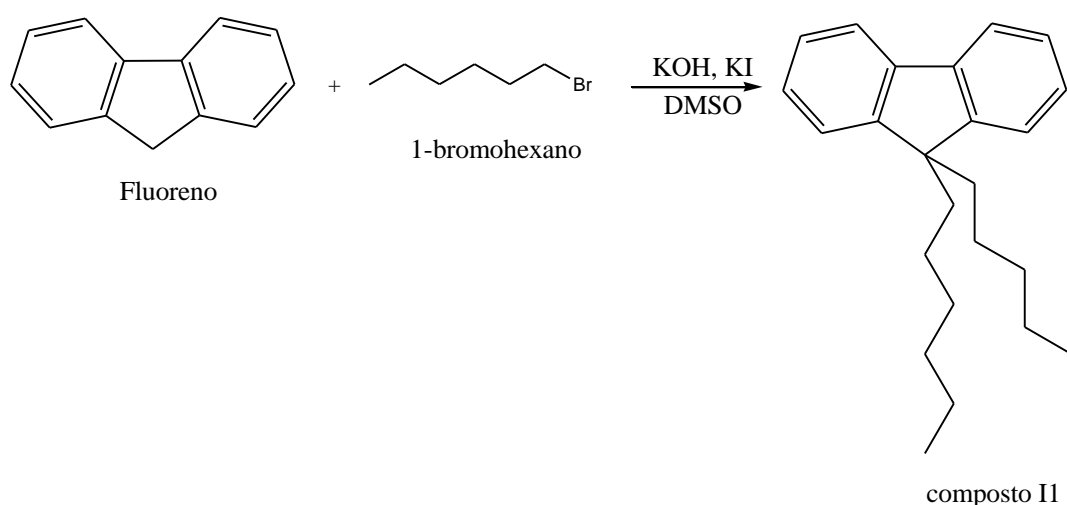


Figura 2.6: Rota do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1)

O mecanismo da reação de alquilação foi esquematizado na Figura 2.7. Esta reação ocorreu em duas etapas: primeiro ocorreu a formação do carbânion do fluoreno através da retirada do próton pela base, em seguida este carbânion formado atacou o haleto (1-bromohexano) ocorrendo a substituição nucleofílica bimolecular. A reação de eliminação não ocorreu, pois a velocidade da reação de substituição nucleofílica bimolecular é maior que a velocidade da reação de eliminação bimolecular, devido à reatividade do reagente (o grupo abandonador -Br^- está no carbono primário da hexila). Este grupo abandonador é tão ou mais reativo que a base usada na reação, portanto para garantir alto rendimento para esta síntese foi necessário a utilização de solvente polar que estabilizou o grupo abandonador por solvatação [11].

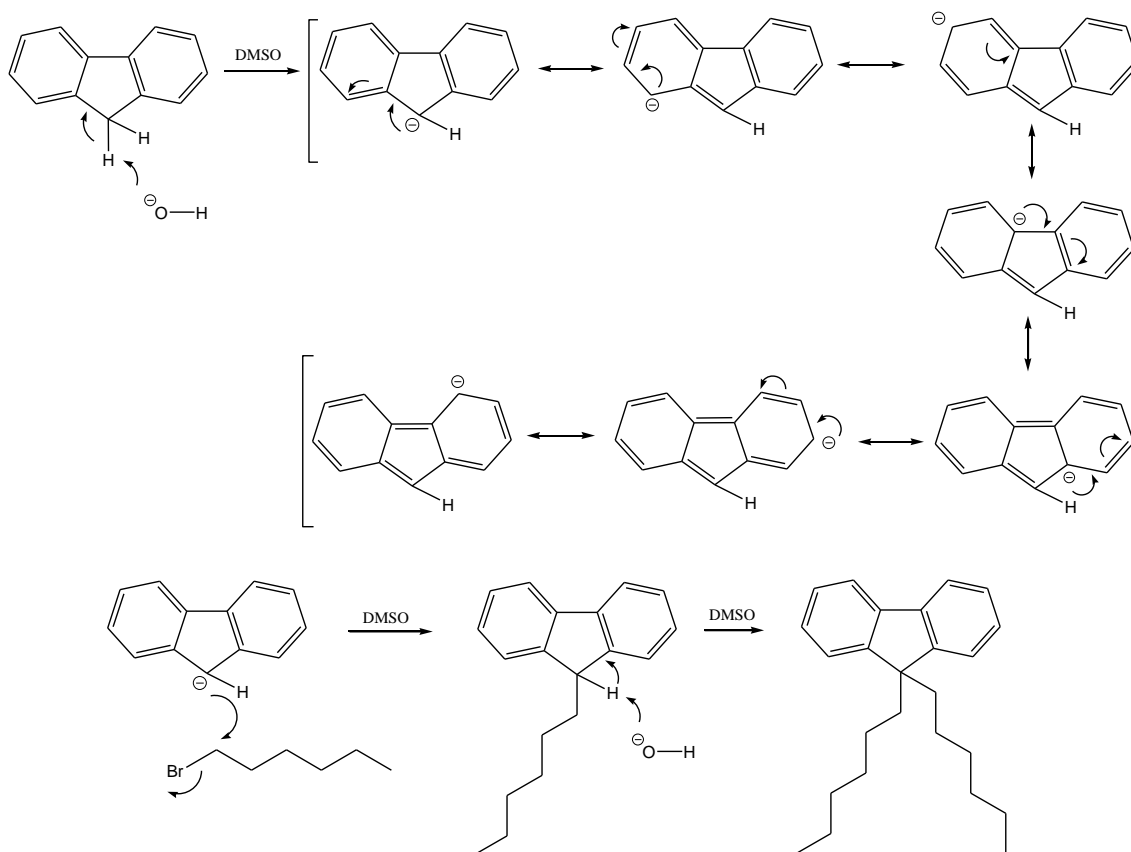


Figura 2.7: Mecanismo de obtenção do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1)

Como pode ser visto no mecanismo da reação a substituição (Figura 2.7) os H do carbono 9 do fluoreno são substituído-os por dois grupos hexila. Isto ocorreu à temperatura ambiente utilizando KI como catalisador. A estequiometria da reação indicou que a proporção molar seria de 1 mol de fluoreno para 2 mol de 1-bromohexano porém, os procedimentos experimentais verificados na literatura recomendam um excesso de brometo de hexila como garantia da dissustituição nucleofílica [12,13], por isso foi usada a proporção de 1 mol de fluoreno para 3 mol de 1-bromohexano.

A Figura 2.8 apresenta as fotos do início e do final da reação, o meio reacional passa de púrpura para amarelo, indicando o final da reação. O material final alaranjado foi purificado por coluna cromatográfica, separando resíduo de reagentes e catalisador.

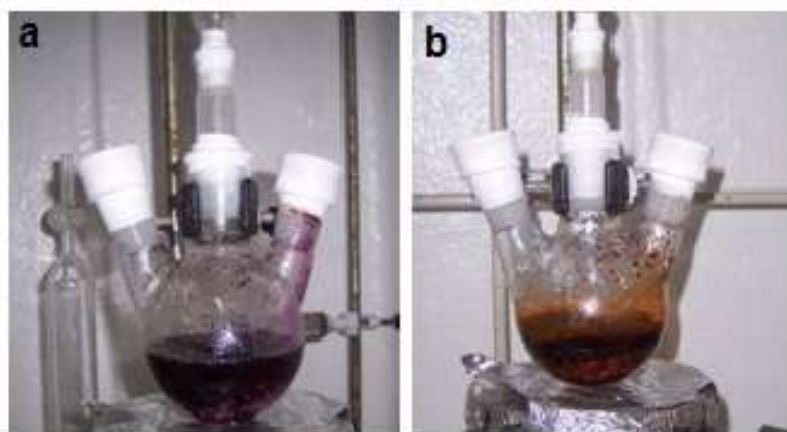


Figura 2.8: Fotos da síntese do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1), a) início e b) final da reação.

A análise por cromatografia de camada delgada (CDD) indicou que antes da purificação havia resíduo, provavelmente sobras dos reagentes. Após a purificação por coluna cromatográfica a CDD indicou um único produto, porém não possibilita a certeza da obtenção do produto desejado.

Os cristais formados por recristalização após coluna cromatográfica são incolores, conforme pode ser observado na Figura 2.9.



Figura 2.9: Foto dos cristais de 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).

A análise dos espectros obtidos por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) foi utilizada para confirmar a estrutura obtida. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado contendo trimetilsilano (TMS) um padrão com sinal em 0 ppm [18].

A ausência de sinal na região de 3,8 ppm que corresponderia ao hidrogênio ligado ao carbono 9 confirmou que não houve a formação do composto monoalquilado. Os sinais em 1,41 ppm, 1,27 ppm e 0,88 ppm correspondem ao hexano, este solvente não prejudicaria a próxima etapa de síntese e por essa razão não houve necessidade de purificação adicional [21].

Os picos observados no espectro foram correlacionados com a estrutura da molécula desejada. A integração da área dos picos determina o número de hidrogênios que correspondem a aquele sinal, como pode ser verificado na Figura 2.10 e Tabela 2.1 existem 8 hidrogênios aromáticos e 26 hidrogênios alifáticos, comprovando a obtenção do 9,9'-n-dihexilfluoreno. Como a molécula é simétrica foram apresentadas as correlações apenas de um lado da molécula para facilitar a observação da estrutura, mas a integração apresenta o total do número de hidrogênios.

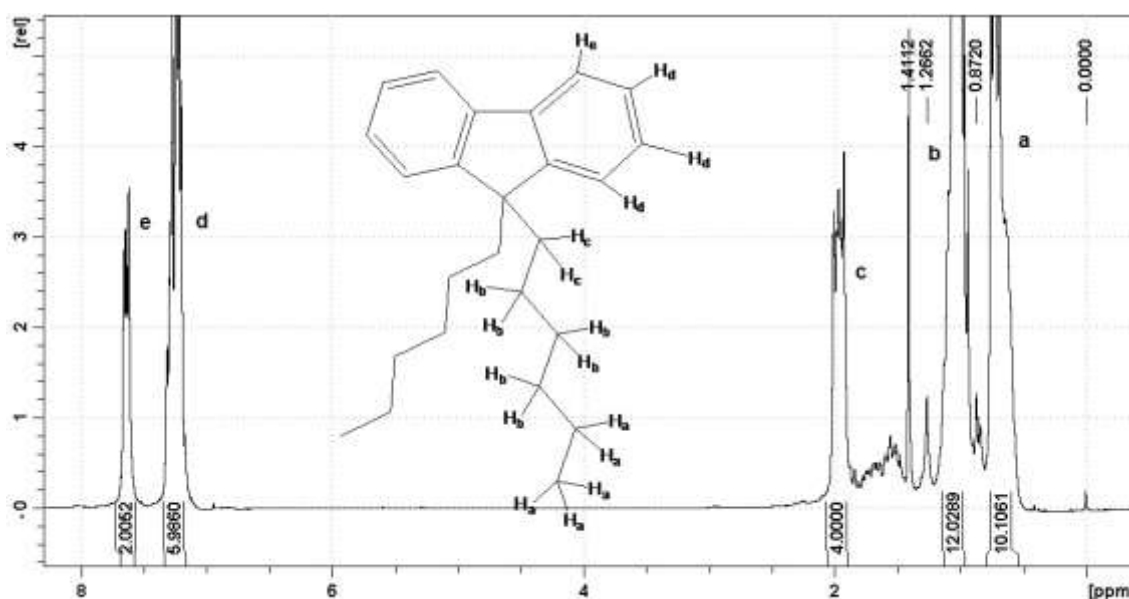


Figura 2.10: Espectro de RMN ^1H do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).

Tabela 2.1: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1).

sinal	δ (ppm)	Multiplicidade / n° de prótons
a	0,538 – 0,817	m / 10
b	0,968 – 1,133	m / 12
c	1,908 – 2,055	m / 4
d	7,164 – 7,335	m / 6
e	7,579 – 7,686	m / 2

Como complementação da caracterização estrutural foi feita a ressonância magnética de carbono RMN ^{13}C , utilizando como sinal padrão 77,23 ppm referente ao clorofórmio. O deslocamento químico de 55 ppm é típico de carbono quaternário alifático o valor encontrado de 54,99 ppm confirma que o carbono 9 está dialquilado. A Figura 2.11 e a Tabela 2.2 apresentam o espectro e a correlação dos picos encontrados no espectro com a estrutura do 9,9'-n-dihexilfluoreno.

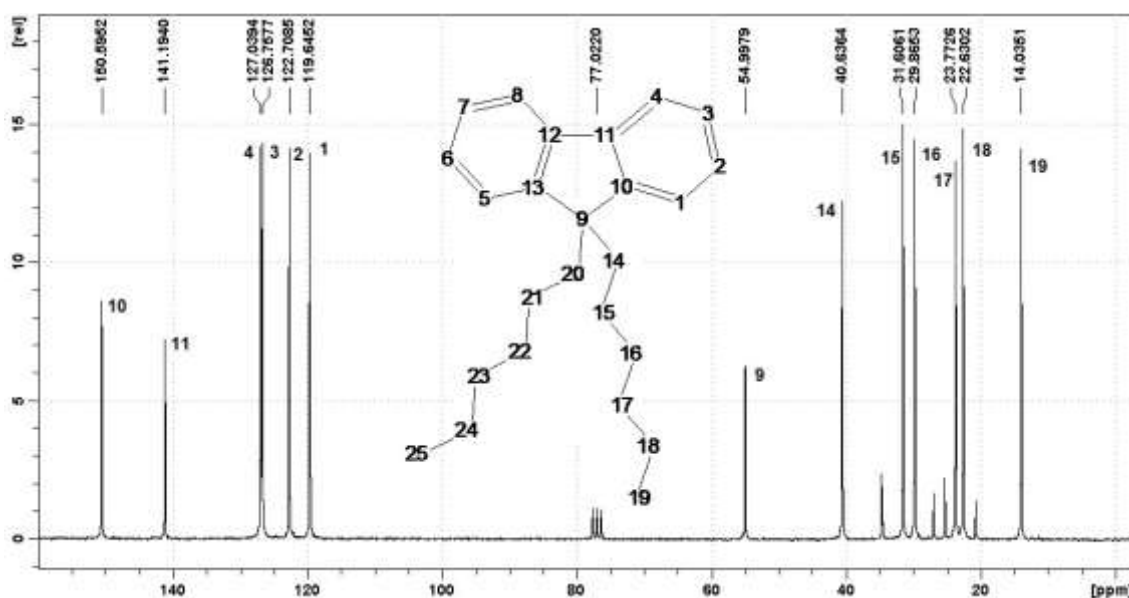


Figura 2.11: Espectros de RMN ^{13}C do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1)

Tabela 2.2: RMN ^{13}C - deslocamentos químicos para o 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1)

sinal	δ (ppm)
1,5	119,645
2,6	122,708
3,7	126,757
4,8	127,039
9	54,997
10,13	150,595
11,12	141,194
14,20	40,636
15,21	31,606
16,22	29,865
17,23	23,772
18,24	22,630
19,25	14,035

O espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135 determina o número de prótons diretamente ligados a cada carbono, apresentando os sinais dos grupos CH_3 , CH_2 e CH com os mesmos deslocamentos químicos indicados no espectro de carbono. Os sinais de CH_3 e CH são para cima, os sinais de CH_2 são para baixo e os sinais de carbono quaternário não aparecem.

Foi possível confirmar que o carbono em 54,997 ppm é o carbono que teve os hidrogênios substituídos pelas hexilas (carbono 9), pois trata-se de um carbono quaternário, além disto foi possível confirmar que não houve substituição nos hidrogênios do fluoreno pois aparecem apenas 2 carbonos quaternários na região de aromáticos.

A Figura 2.12 e a Tabela 2.3 apresentam o espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135 e a correlação dos picos encontrados no espectro com a estrutura do 9,9'-n-dihexilfluoreno, confirmando a obtenção do mesmo.

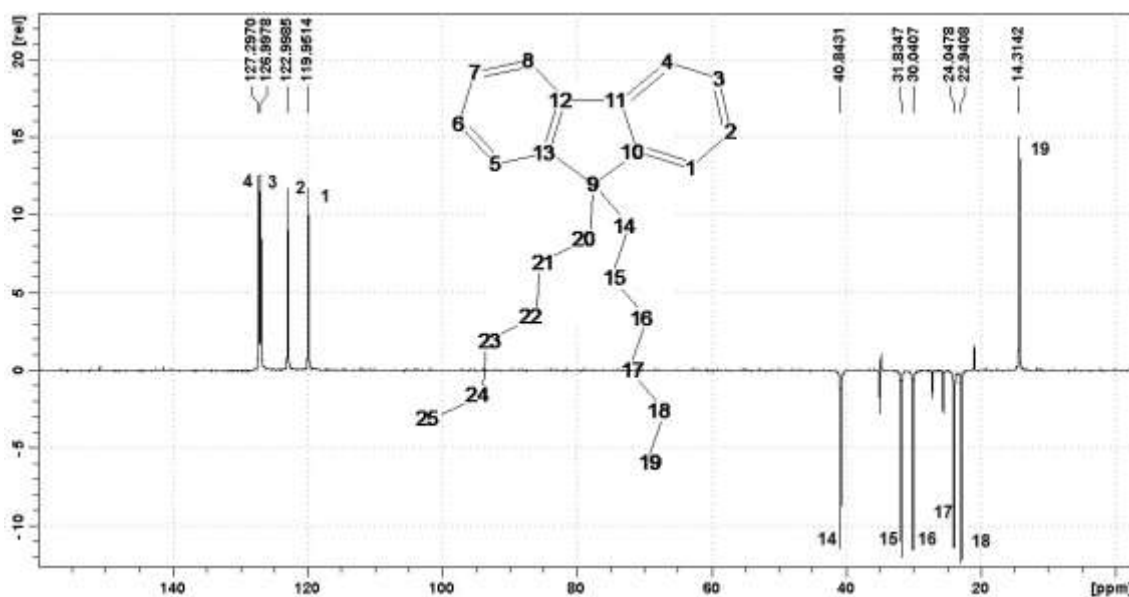


Figura 2.12: Espectros de RMN DEPT 135 do 9,9'-n-dihexilfluoreno (11)

Tabela 2.3: RMN DEPT 135 - deslocamentos químicos e tipo de carbono para o 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1)

sinais	δ (ppm)	Carbono
1,5	119,951	Terciário - CH
2,6	122,998	Terciário - CH
3,7	126,997	Terciário - CH
4,8	127,297	Terciário - CH
9	-	Quaternário - C
10,13	-	Quaternário - C
11,12	-	Quaternário - C
14,20	40,843	Secundário - CH ₂
15,21	31,834	Secundário - CH ₂
16,22	30,040	Secundário - CH ₂
17,23	24,047	Secundário - CH ₂
18,24	22,994	Secundário - CH ₂
19,25	14,314	Primário - CH ₃

Na análise por DSC foi obtida a curva de fluxo de calor *versus* temperatura, apresentado na Figura 2.13, na qual foi possível encontrar o ponto de fusão da amostra em 34,2 °C. O sinal único e estreito indica elevada pureza do material e este valor corresponde ao encontrado na literatura [12].

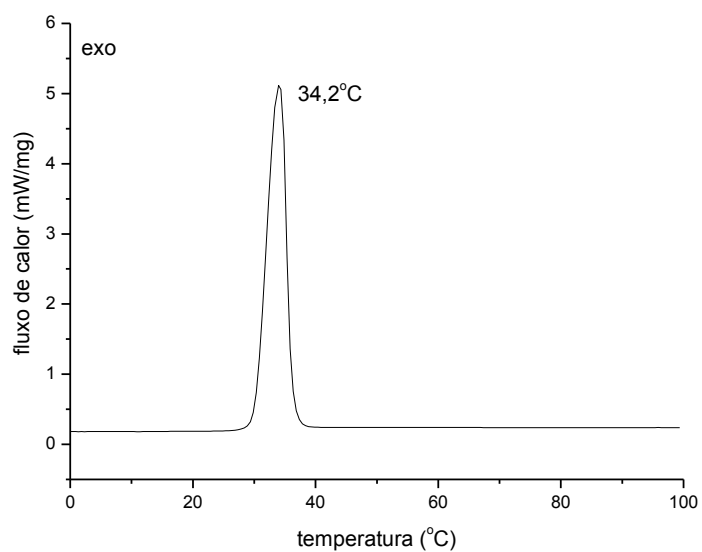


Figura 2.13: Curva DSC do 9,9'-n-dihexilfluoreno (I1)

2.3.2 - Síntese e caracterização estrutural do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

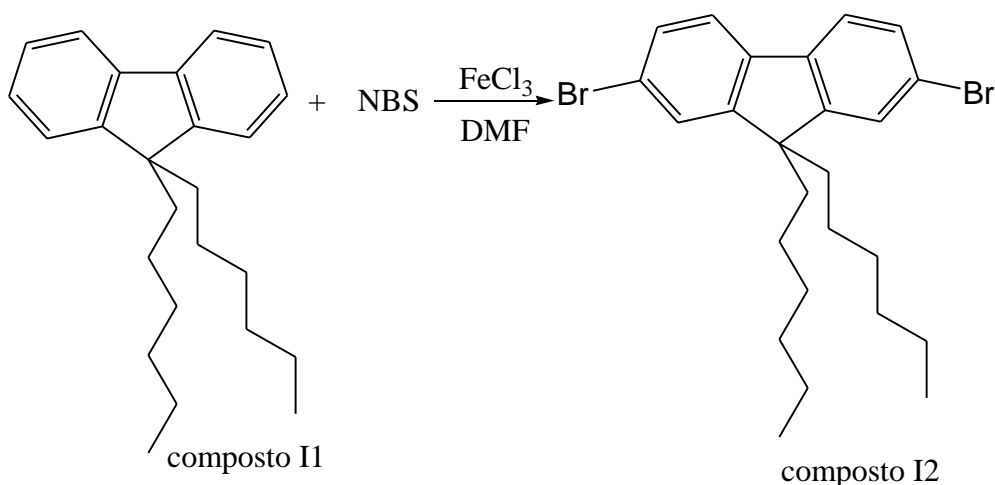


Figura 2.14: Rota de síntese 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

Esta reação de substituição eletrofílica aromática ocorre em duas etapas e o mecanismo proposto foi representado na Figura 2.15. Na primeira etapa o eletrófilo (Br^+) forma uma ligação simples com o anel aromático do fluoreno, gerando um intermediário carregado positivamente (carbocátion). Isto foi possível porque o cloreto férrico (ácido de Lewis) aumentou a força eletrofílica do bromo formando um ânion coordenado e um cátion bromo fortemente eletrofílico. Na segunda etapa, um próton foi removido do intermediário pela base (composto coordenado formado pelo cloreto férrico) restaurando a aromaticidade do anel formando o composto desejado, recuperando o cloreto férrico e formando também a succinimida. Isto ocorre na ausência de luz, a baixa temperatura e solvente polar. A presença de luz, temperaturas maiores e solvente apolar facilitam a reação radicalar do NBS bromando em outra posição, neste caso atacaria o grupo metila da ramificação hexila e não no anel aromático [19,20].

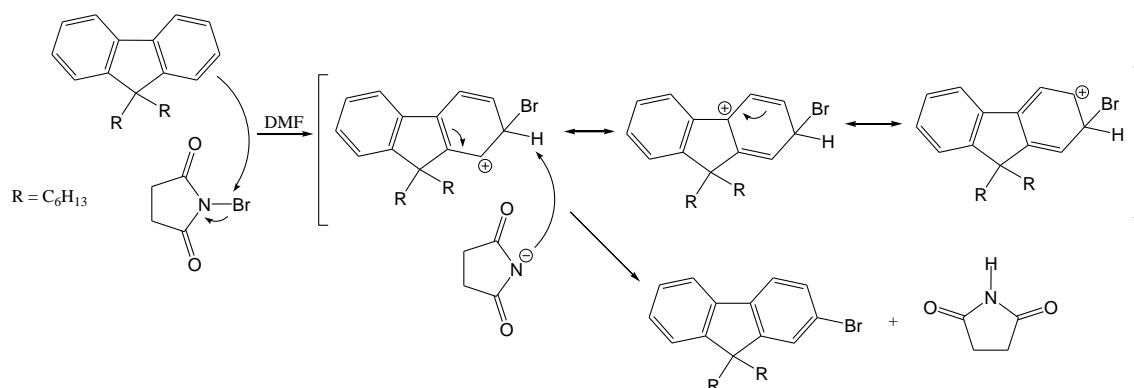


Figura 2.15: Mecanismo de formação do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

Como pode ser visto no mecanismo, a reação eletrofílica é favorecida na ausência de luz e com solvente polar. O FeCl_3 anidro foi usado como catalisador da reação. A estequiometria da reação indica que a proporção molar seria de 1 mol do I1 para 2 mol de NBS, como garantia da dissustituição eletrofílica usamos a proporção de 1 mol do I1 para 4 mol de NBS. O material obtido foi purificado por coluna cromatográfica seguida de uma recristalização, obtendo cristais incolores, como apresentado na Figura 2.16.



Figura 2.16: Foto do cristal do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

As análises feitas por cromatografia de camada delgada (CDD) indicaram que antes da purificação havia resíduo, provavelmente sobras dos reagentes e/ou fluoreno monobromado. Após a purificação por coluna

cromatográfica, o CDD indicou um único produto, não sendo possível a determinação da estrutura desejada por esta técnica.

Para a confirmação da estrutura foram utilizadas as técnicas de RMN ^1H , RMN ^{13}C e RMN ^{13}C -DEPT 135.

Os sinais encontrados na RMN ^1H em 1,56 ppm e 7,25 ppm correspondem a água e clorofórmio, resíduos que não prejudicariam a polimerização, por essa razão não houve necessidade de purificação adicional [21]. Através da integração da área dos picos foi possível verificar o número de hidrogênios que correspondem ao sinal. Como pode ser verificado na Figura 2.17 e na Tabela 2.4 existem 6 hidrogênios aromáticos (2 hidrogênios a menos que o reagente inicial indicando que a bromação ocorreu) e 26 hidrogênios alifáticos, comprovando a obtenção do 2,7'-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno.

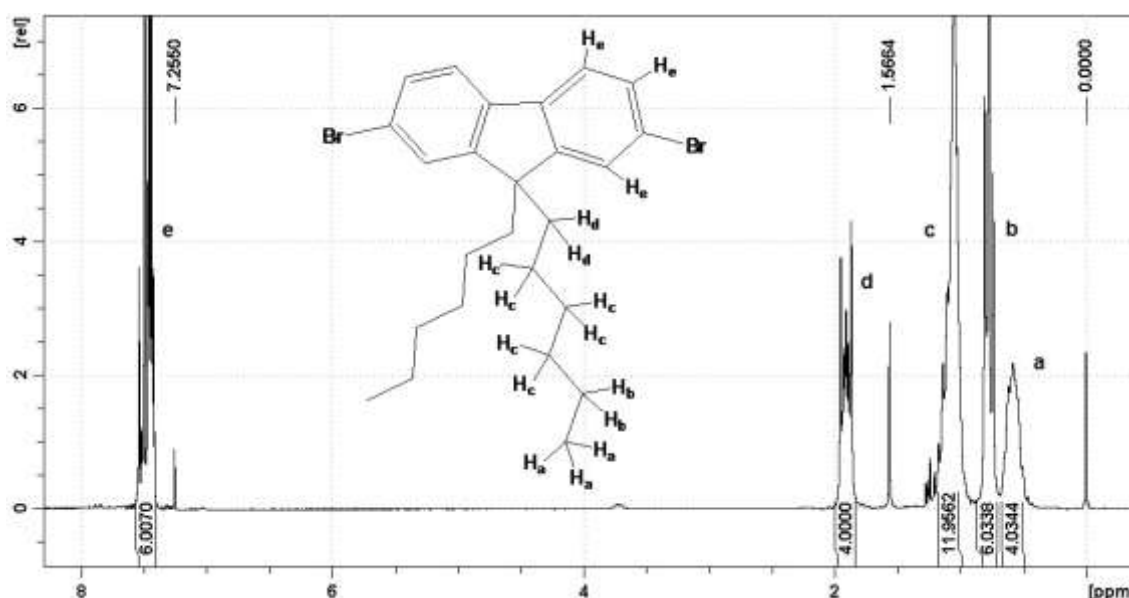


Figura 2.17: Espectro de RMN ^1H do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

Tabela 2.4: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

sinal	δ (ppm)	Multiplicidade / n° de prótons
a	0,525 – 0,658	m / 4
b	0,733 – 0,842	t (distorcido) / 6
c	0,992 – 1,185	m / 12
d	1,858 – 1,983	m / 4
e	7,407 – 7,543	m / 6

Como complementação da caracterização estrutural foi feita a ressonância magnética de carbono RMN ^{13}C . O número de carbonos e a

posição do deslocamento química confirmam a estrutura do produto obtido. A Figura 2.18 e a Tabela 2.5 apresentam o espectro e a correlação com a estrutura do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno.

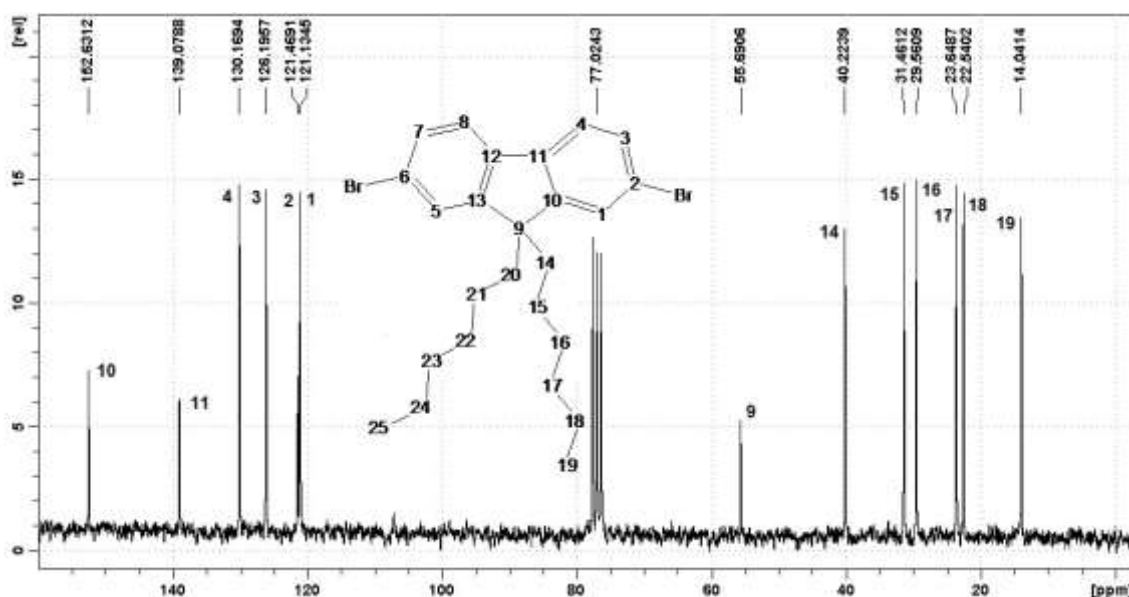


Figura 2.18: RMN ^{13}C do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

Tabela 2.5: RMN ^{13}C – deslocamentos químicos para o 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

sinal	δ (ppm)
1,5	121,134
2,6	121,469
3,7	126,195
4,8	130,169
9	55,690
10,13	152,631
11,12	139,078
14,20	40,223
15,21	31,461
16,22	29,560
17,23	23,648
18,24	22,540
19,25	14,014

Pode-se verificar que dos 12 carbonos aromáticos, região entre 121 e 152 ppm, encontrados no espectro de RMN ^{13}C , 6 são carbonos quaternários pois não aparecem no espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135, comprovando a inserção do Br na estrutura. A Figura 2.19 e a Tabela 2.6 apresentam o espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135 e a correlação com a estrutura, no qual também se confirmou a estrutura do 9,9'-n-dihexilfluoreno.

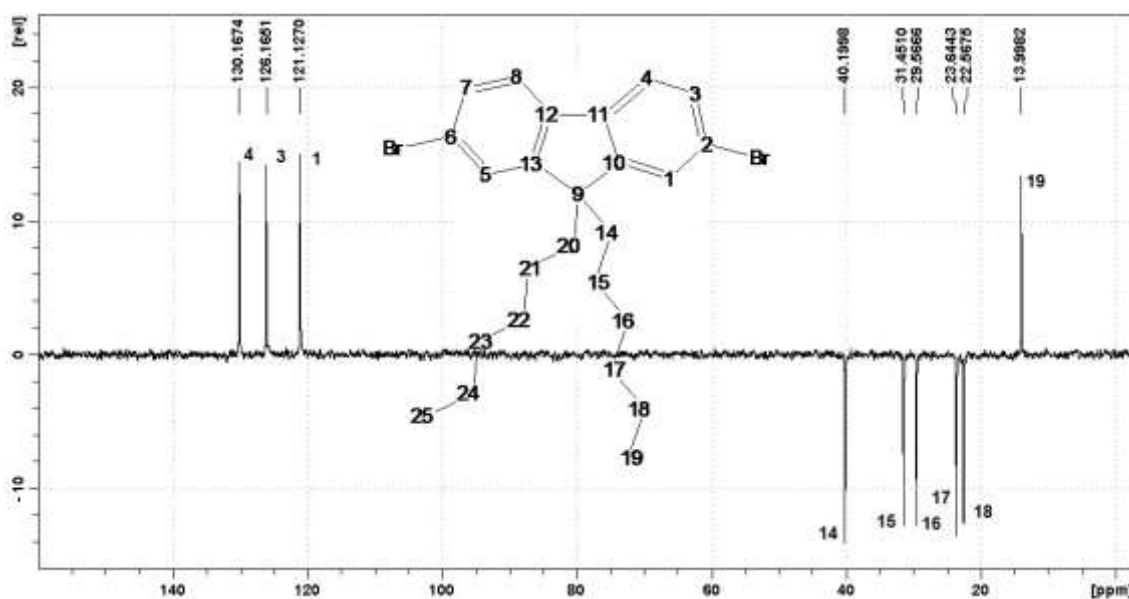


Figura 2.19: Espectros de RMN DEPT 135 do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

Tabela 2.6: RMN DEPT 135 – deslocamentos químicos e tipo de carbono para o 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

sinais	δ (ppm)	Carbono
1,5	121,127	Terciário - CH
2,6	-	Quaternário - C
3,7	126,165	Terciário - CH
4,8	130,167	Terciário - CH
9	-	Quaternário - C
10,13	-	Quaternário - C
11,12	-	Quaternário - C
14,20	40,199	Secundário - CH ₂
15,21	31,451	Secundário - CH ₂
16,22	29,566	Secundário - CH ₂
17,23	23,644	Secundário - CH ₂
18,24	22,567	Secundário - CH ₂
19,25	13,998	Primário - CH ₃

Na análise por DSC foi obtida a curva de fluxo de calor *versus* temperatura apresentada na Figura 2.20, na qual foi possível encontrar o ponto de fusão da amostra em 71,4°C. Este sinal, por ser único e estreito, indicou elevada pureza do material, além disso, o valor encontrado corresponde ao encontrado na literatura [12].

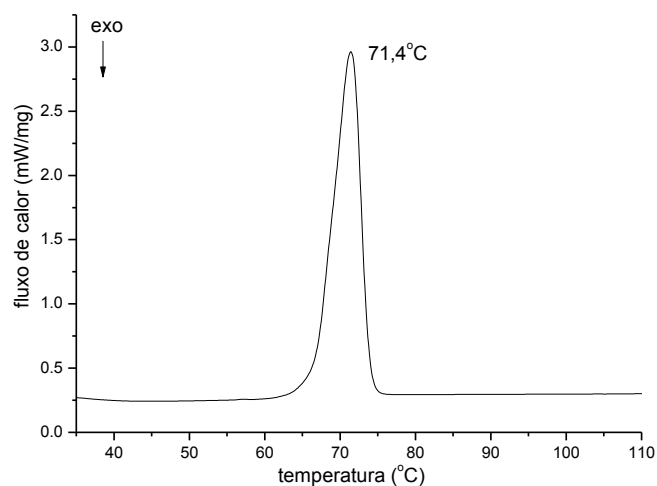


Figura 2.20 : Curva de DSC do 2,7-dibromo-9,9'-n-dihexilfluoreno (I2)

2.3.3 - Síntese e caracterização estrutural do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

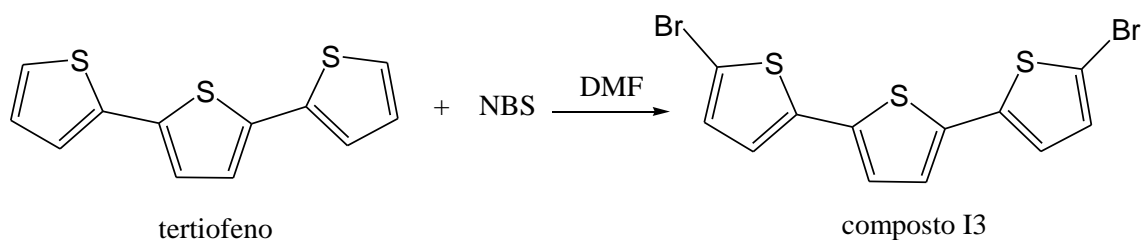


Figura 2.21: Rota de síntese do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

Esta reação de substituição eletrofílica aromática ocorre em duas etapas e o mecanismo proposto foi representado na Figura 2.22. O mecanismo desta reação é igual ao mecanismo da reação de formação do I2, porém sem a necessidade de catalisador (FeCl_3) pois o par de elétrons do tiofeno não está tão fortemente ligados como os elétrons do anel aromático do fluoreno.

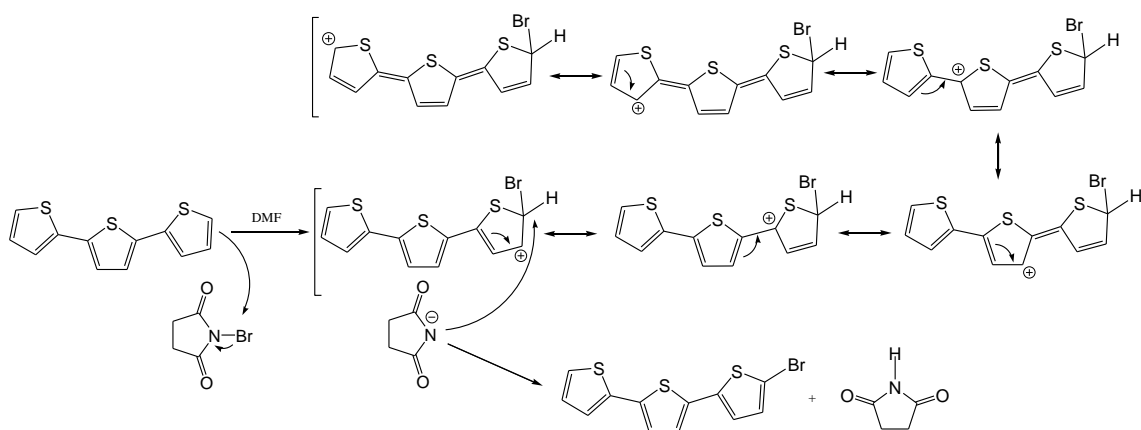


Figura 2.22: Mecanismo de formação do 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

O material obtido foi purificado por coluna cromatográfica seguida de uma recristalização, obtendo cristais amarelos, como apresentado na Figura 2.23.



Figura 2.23: Foto do cristal do 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

O espectro de RMN ^1H , Figura 2.24, apresentou um singlete e dois dubletos com constante de acoplamento de 3,8 Hz, indicando que houve apenas uma substituição do hidrogênio por bromo. Vale lembrar que a estrutura é simétrica apresentando sinais iguais e para a ilustração não ficar muito confusa indicou-se apenas um lado da estrutura na Figura 2.24.

A integração leva em conta o total de hidrogênios da estrutura, com isso foi possível confirmar a quantidade de hidrogênios aromáticos em um total de 6 hidrogênios.

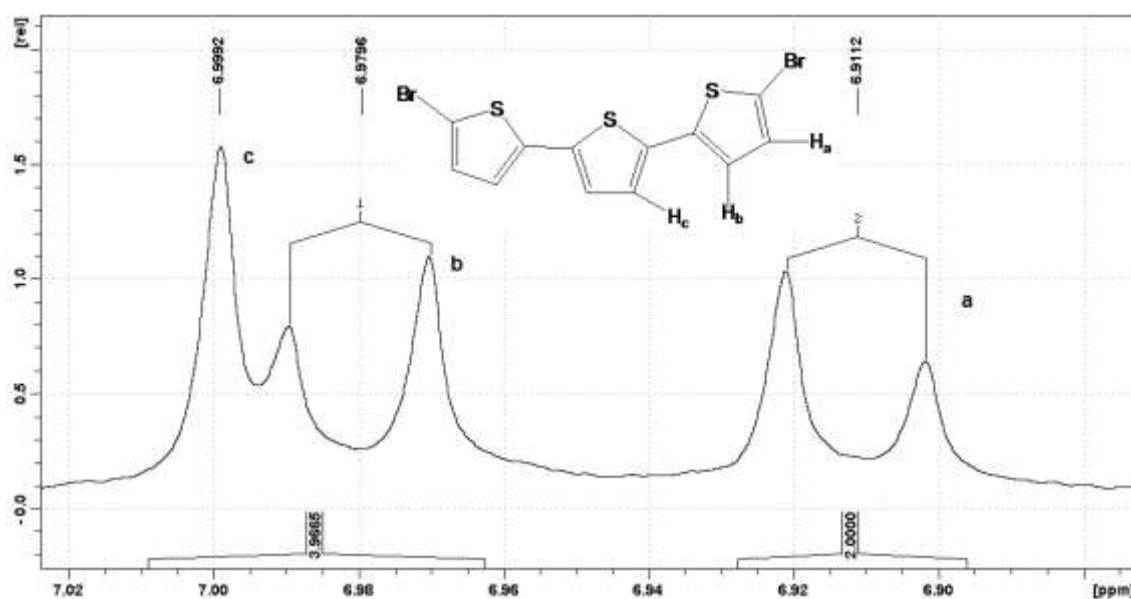


Figura 2.24: Espectro de RMN ^1H do 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3) (apenas região de hidrogênios aromáticos)

O espectro completo está apresentado na Figura 2.25, onde foi possível verificar que a presença de clorofórmio (sinal em 7,27 ppm) e de água (sinal em 1,58 ppm). Como estes solventes não interferem na próxima etapa de reação a amostra não necessitou de uma maior purificação [21]. A Tabela 2.7 apresenta os deslocamentos químicos, a constante de acoplamento e o número de prótons que correspondem a cada sinal, podendo ser correlacionado com a estrutura obtida, confirmando a estrutura do 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno.

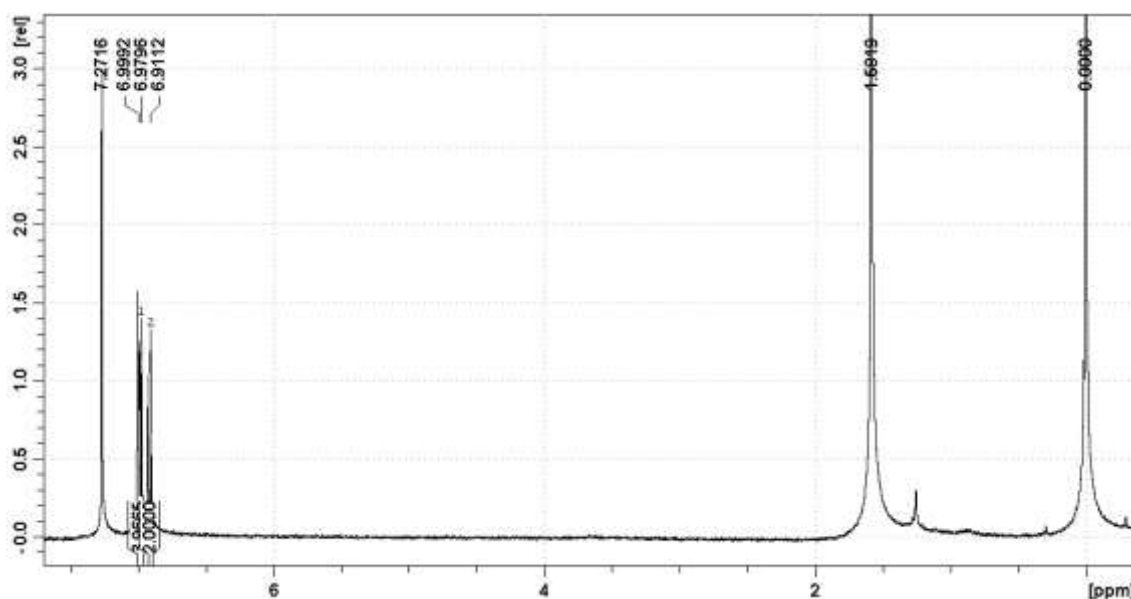


Figura 2.25: Espectro de RMN ^1H do 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

Tabela 2.7: RMN ^1H – deslocamentos químicos, multiplicidade (constante de acoplamento) e n° de prótons para o 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

sinal	δ (ppm)	Multiplicidade / n° de prótons
a	6,911	$d = (J_c = 3,8\text{Hz}) / 2$
b	6,979	$d = (J_c = 3,8\text{Hz}) / 2$
c	6,999	s / 2

O RMN ^{13}C apresentou 6 sinais de carbonos aromáticos condizente com a estrutura do tertiofeno, visto que a estrutura é simétrica, portanto correspondendo a 12 carbonos. A intensidade menor dos carbonos indicados como 1,4 e 5 estão coerentes com fato de serem quaternários. A Figura 2.26 e na Tabela 2.8 apresentam o espectro de ^{13}C e a correlação com a estrutura.

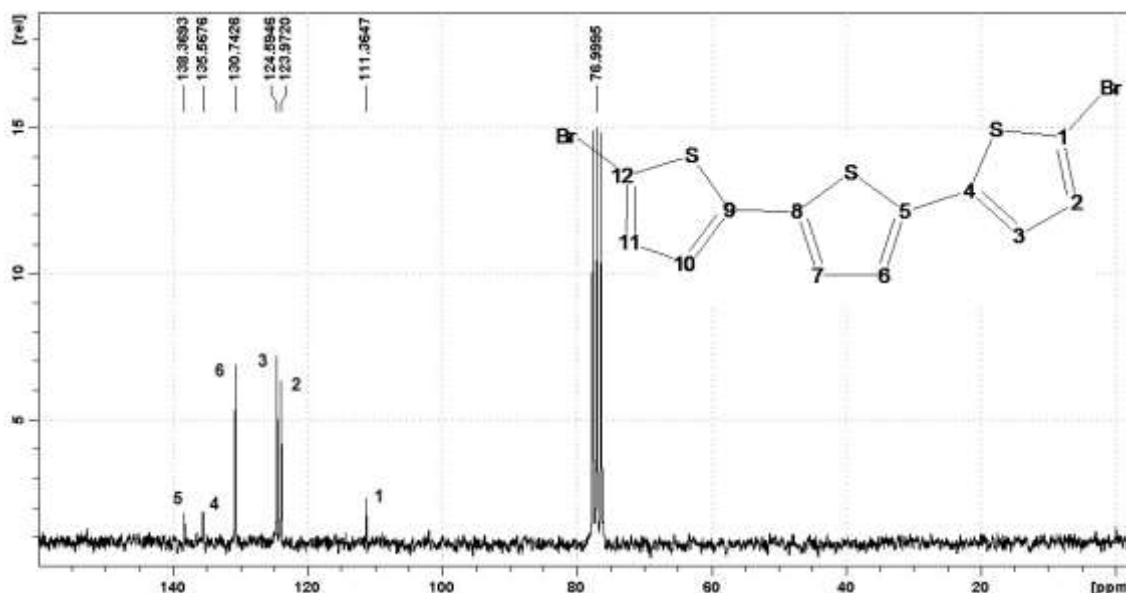


Figura 2.26: RMN ^{13}C do 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

Tabela 2.8: RMN ^{13}C – deslocamentos químicos para o 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

sinal	δ (ppm)
1,12	111,367
2,11	123,972
3,10	124,594
4,9	138,369
5,8	135,567
6,7	130,742

No espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135 podem ser vistos 3 sinais de carbonos não substituídos (CH), como apresentado na Figura 2.27 e correlacionado com a estrutura na Tabela 2.9.

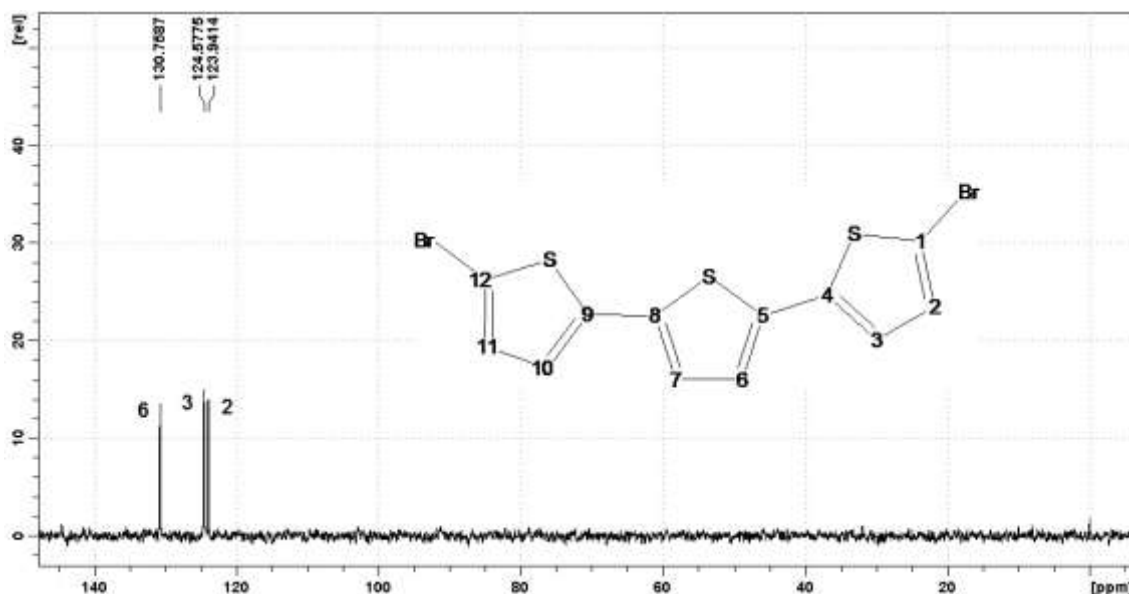


Figura 2.27: Espectro de RMN DEPT 135 do 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

Tabela 2.9: RMN DEPT I3 – deslocamentos químicos e tipo de carbono para o 5,5'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3)

Sinal	δ (ppm)	Carbono
1,12	-	Quaternário - C
2,11	123,941	Terciário - CH
3,10	124,577	Terciário - CH
4,9	-	Quaternário - C
5,8	-	Quaternário - C
6,7	130,758	Terciário - CH

Fazendo-se uma comparação entre o espectro de RMN ^{13}C e o espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135, Figura 2.28, foi verificado que os 3 carbonos que não aparecem no espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135 são quaternários, dois da própria estrutura do tertiofeno e 1 que teve o hidrogênio substituído pelo bromo e os outros 3 sinais são de carbonos não substituídos, isto indica que houve uma única substituição de H por bromo em cada tiofeno, confirmando a estrutura desejada.

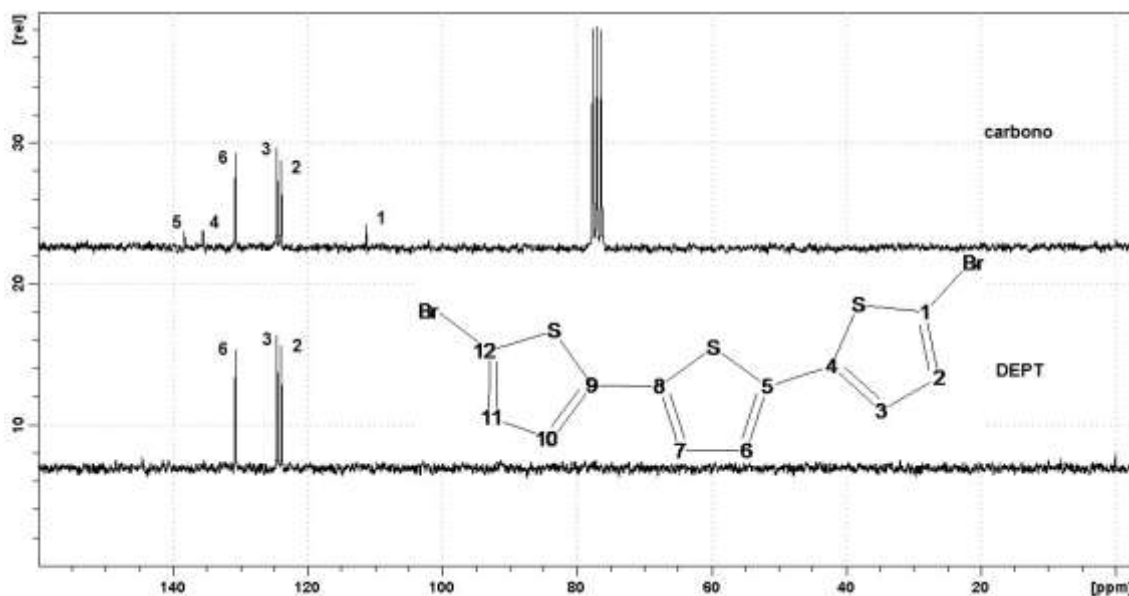


Figura 2.28: Comparação RMN ^{13}C e DEPT 135 do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3).

Na análise feita por DSC foi obtida a curva de fluxo de calor *versus* temperatura, apresentada na Figura 2.29, na qual foi possível encontrar o ponto de fusão da amostra em 160 °C, o sinal único e estreito indica elevada pureza do material. O valor encontrado de fusão corresponde ao encontrado na literatura [22].

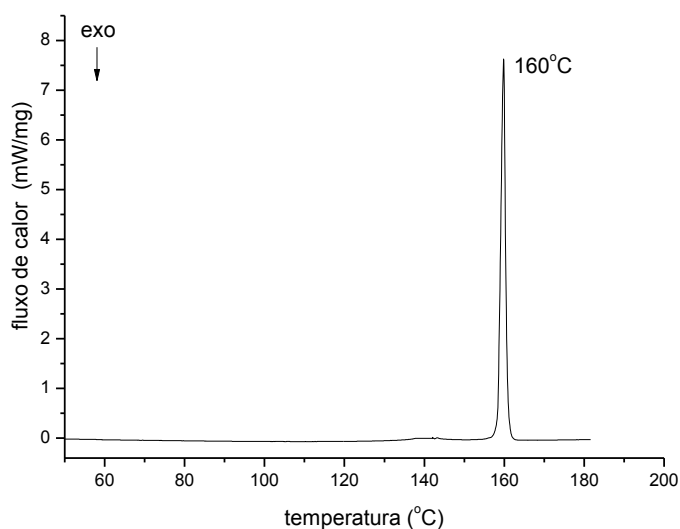


Figura 2.29: Curva de DSC do 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiofeno (I3).

2.3.4 - Síntese e caracterização estrutural dos Polímeros

Os polímeros foram sintetizados através do acoplamento Suzuki como apresentado anteriormente no procedimento (item 2.2.3), de acordo com a rota

de síntese apresentada na Figura 2.30, onde podem ser identificados os monômeros e a estrutura de cada polímero.

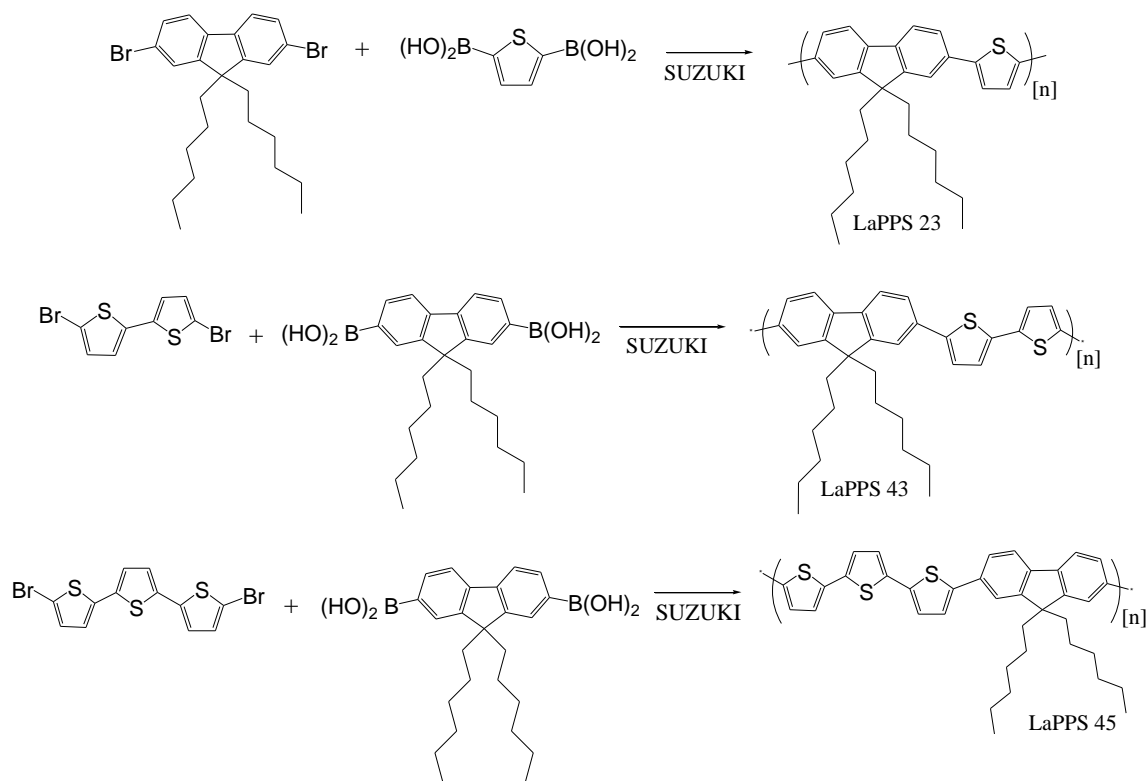


Figura 2.30: Rota de síntese dos polímeros: LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45.

O mecanismo proposto apresentado na Figura 2.31 tomou como base o mecanismo para biarilas mostrado no item 2.1.3 [9]. Neste mecanismo foi mostrado apenas o acoplamento de um lado da molécula (para facilitar o entendimento), mas fica subentendido que o mesmo ocorreu do outro lado da molécula.

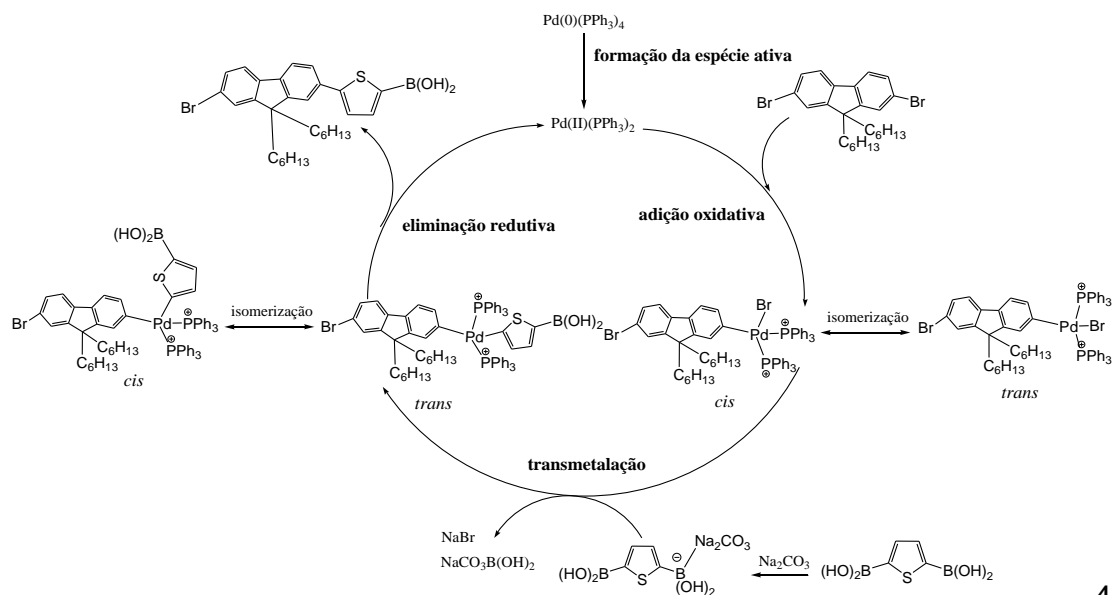


Figura 2.31: Mecanismo reação de acoplamento Suzuki-Miyaura na formação da ligação C-C entre o fluoreno e o tiofeno.

O ciclo catalítico possui três etapas: a adição oxidativa, a transmetalização e a eliminação redutiva.

- Adição oxidativa: Nesta etapa ocorreu a formação da espécie organometálica na forma *cis* ocorrendo uma rápida isomerização para a forma *trans*, esta configuração foi mantida na próxima etapa.
- Transmetalização: nesta etapa ocorreu a troca metálica e a formação de um novo complexo, a presença da base foi necessária para aumentar a velocidade da reação, entre as bases utilizadas para acoplamento Suzuki-Miyaura o uso de base fraca (Na_2CO_3 , K_2CO_3) para aromáticos é mais eficiente. Esta etapa ocorreu na interface solvente-água, por isso uma boa agitação foi necessária. A base estava solúvel em água, o complexo e o composto borônico estavam solúveis em tolueno.
- Eliminação redutiva: a eliminação ocorreu após a isomerização do complexo da forma *trans* para a forma *cis* regenerando o catalisador e formando a ligação carbono-carbono desejada [9].

Como já mencionado, o sistema reacional é bifásico (solvente orgânico-água) e a etapa de transmetalização ocorre na interface por isso existe a necessidade de uma boa agitação e a utilização de um agente de transferência de fase (Aliquat® 336), além disso, uma proporção ideal entre os solventes água é necessária.

A purificação dos polímeros obtidos foi feita através de sucessivas precipitações em metanol e solubilizações em clorofórmio com a retirada das moléculas que não reagiram e oligômeros.

Como o catalisador é parcialmente solúvel em metanol, foi necessária uma purificação adicional, utilizando coluna cromatográfica com clorofórmio como fase móvel e sílica gel como fase estacionária, para a total retirada de catalisador.

A etapa de purificação é fundamental, para a aplicação destes polímeros como camada ativa em célula solar, impurezas podem servir de armadilha para os éxcitons fotogerados diminuindo a eficiência da célula [23].

Os polímeros obtidos após a purificação e a secagem estão apresentados na Figura 2.32, mostrando a diferença de coloração amarelo para o polímero com 1 tiofeno, laranja para o polímero com 2 tiofenos e vermelho para o polímero com 3 tiofenos.

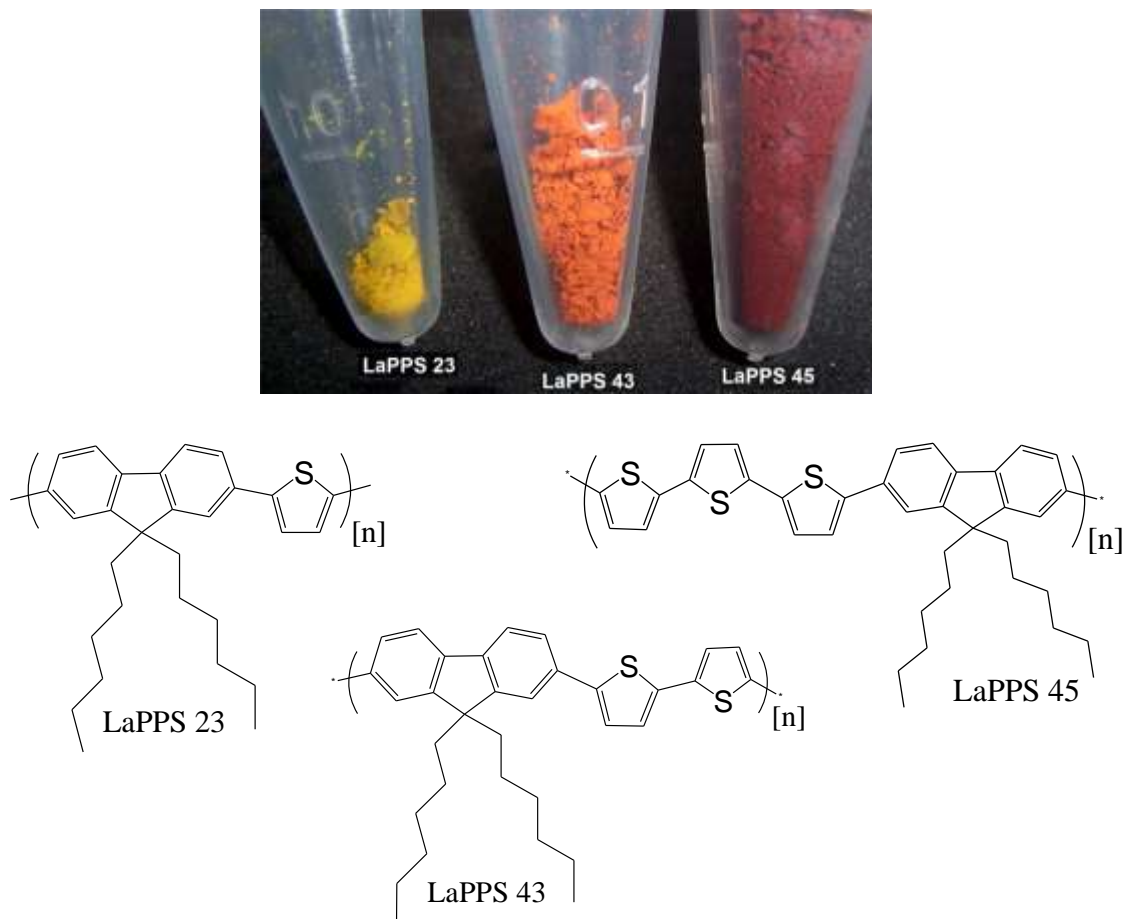


Figura 2.32: Foto e estrutura dos polímeros: LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45.

A solubilidade dos polímeros em solventes orgânicos tais como THF, clorofórmio, diclorometano, clorobenzeno e tolueno variaram de acordo com o número de unidades de tiofeno na cadeia principal. O LaPPS 23 (1 tiofeno) é solúvel enquanto que o LaPPS 45 (3 tiofenos) é parcialmente solúvel, ou seja, ocorreu um decréscimo na solubilidade dos polímeros com o aumento do número de grupos tiofeno na cadeia principal.

A caracterização estrutural foi feita através de RMN ^1H e análise elementar. Estes resultados serão apresentados e discutidos individualmente. As análises térmicas feitas por DSC e TGA bem como os resultados do GPC serão apresentados e discutidos em conjunto.

2.3.4.1- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A solubilidade influenciou os resultados obtidos na análise de RMN, pois a solução foi filtrada e somente a parte solúvel foi utilizada para o experimento. Com isso houve um decréscimo na concentração principalmente para o LaPPS 45. Foram testados clorofórmio e tolueno deuterado, o comportamento foi o mesmo, sendo escolhida para os experimentos a utilização de clorofórmio. Os espectros apresentaram sinais de baixa intensidade, mais acentuado na região de hidrogênios aromáticos, isto é comum quando trata-se de polímeros pois os sinais são alargadas e muitas vezes os ficam sobrepostos.

A análise dos espectros obtidos por Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) foi utilizada para confirmar a estrutura dos polímeros. Os sinais de solventes encontrados foram confirmados por literatura prévia [21].

- Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-*alt*-2,5-tiofeno) (LaPPS 23) – 1 tiofeno.

A Figura 2.33 apresenta o espectro de RMN ^1H e a Tabela 2.10 um resumo com os deslocamentos químicos encontrados e o número de hidrogênios obtidos pela integração. Pode ser observado que existem 8 hidrogênios aromáticos (2 hidrogênios do tiofeno e 6 hidrogênios do fluoreno) e os 26 hidrogênios alifáticos (ramificação do fluoreno), comprovando a obtenção do LaPPS 23. Os valores de deslocamento químicos obtidos estão de acordo com o encontrado na literatura [11,24].

Os sinais encontrados no espectro da Figura 2.33 em 1,55 ppm, 2,17 ppm e 7,25 correspondem a água, acetona e clorofórmio. Os outros sinais observados no espectro correspondem à estrutura da molécula desejada. A integração da área dos picos do espectro indica o número de hidrogênios que correspondem a cada sinal, sendo possível com isso correlacionar os sinais encontrados com a estrutura do polímero.

Os hidrogênios encontrados no espectro de RMN ^1H foram identificados e apresentados na Figura 2.33, na molécula do fluoreno foram destacados apenas metade do total de hidrogênios para facilitar a observação da estrutura.

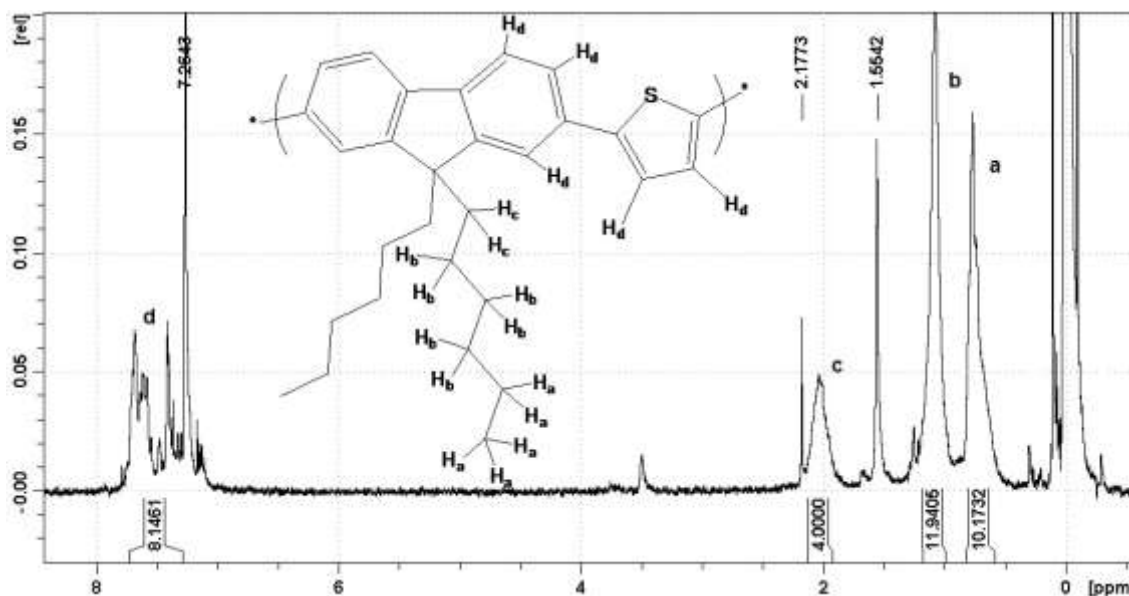


Figura 2.33: Espectro de RMN ^1H para o LaPPS 23.

Tabela 2.10: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o LaPPS 23.

sinal	δ (ppm)	Multiplicidade / n° de prótons
a	0,588 - 0,823	m / 10
b	0,588 - 1,176	m / 12
c	1,929 - 2,130	m / 4
d	7,285 - 7,732	m / 8

- Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-*alt*-5,5':2,2'-bitiofeno) (LaPPS 43).

A Figura 2.34 apresenta o espectro de RMN ^1H e a Tabela 2.11 um resumo com os deslocamentos químicos encontrados e o número de hidrogênios obtidos pela integração. Pode ser observado que existem 10 hidrogênios aromáticos (4 hidrogênios do tiofeno e 6 hidrogênios do fluoreno) e os 26 hidrogênios alifáticos (ramificação do fluoreno), comprovando a obtenção do LaPPS 43. Os valores de deslocamento químicos obtidos estão de acordo com o encontrado na literatura [14,25].

No espectro de RMN ^1H , apresentado na Figura 2.34, foram encontradas as bandas em 1,55 ppm e 7,19 que correspondem a água e clorofórmio. Os outros sinais observados no espectro correspondem à estrutura da molécula desejada. A integração da área dos picos do espectro indica o número de hidrogênios total que correspondem ao mesmo deslocamento químico.

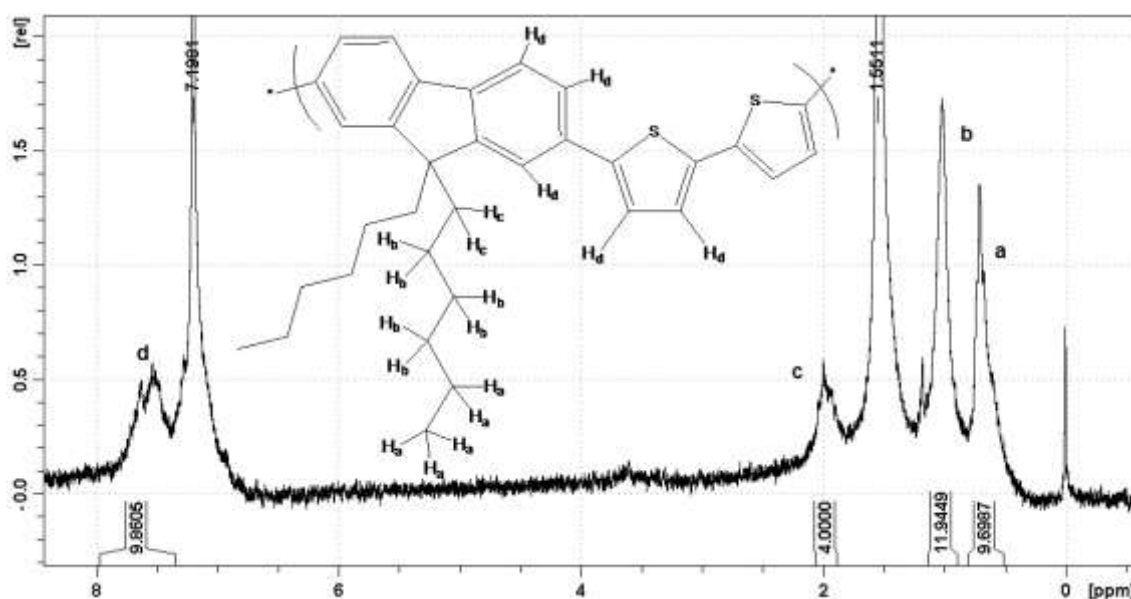


Figura 2.34: Espectro de RMN ^1H para o LaPPS 43.

Tabela 2.11: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o LaPPS 43.

sinal	δ (ppm)	Multiplicidade / n° de prótons
a	0,517 - 0,804	m / 10
b	0,898 - 1,132	m / 12
c	1,893 - 2,067	m / 4
d	7,354 - 7,967	m / 10

- Poly(9,9'-n-dihexyl-2,7-fluorene-*alt*-5,5':2,2':5',2''-tertiofeno)(LaPPS 45).

A Figura 2.35 apresenta o espectro de RMN ^1H e a Tabela 2.12 um resumo com os deslocamentos químicos encontrados e o número de hidrogênios obtidos pela integração. Observando a Figura pode-se verificar que existem 12 hidrogênios aromáticos (6 hidrogênios do tiofeno e 6 hidrogênios do fluoreno) e os 26 hidrogênios alifáticos (ramificação do fluoreno), comprovando a obtenção do LaPPS 45. Os valores de deslocamento químicos obtidos estão de acordo com o encontrado na literatura [26, 27].

Os sinais encontrados no espectro de RMN ^1H , Figura 2.35, foram atribuídos como sendo água em 1,459 ppm, hexano em 1,264 ppm, em 2,143 ppm e 7,10 ppm tolueno e em 7,25 ppm clorofórmio. Os outros sinais observados no espectro correspondem à estrutura da molécula desejada. Com a integração da área dos picos foi possível obter o número de hidrogênios que correspondem a cada sinal.

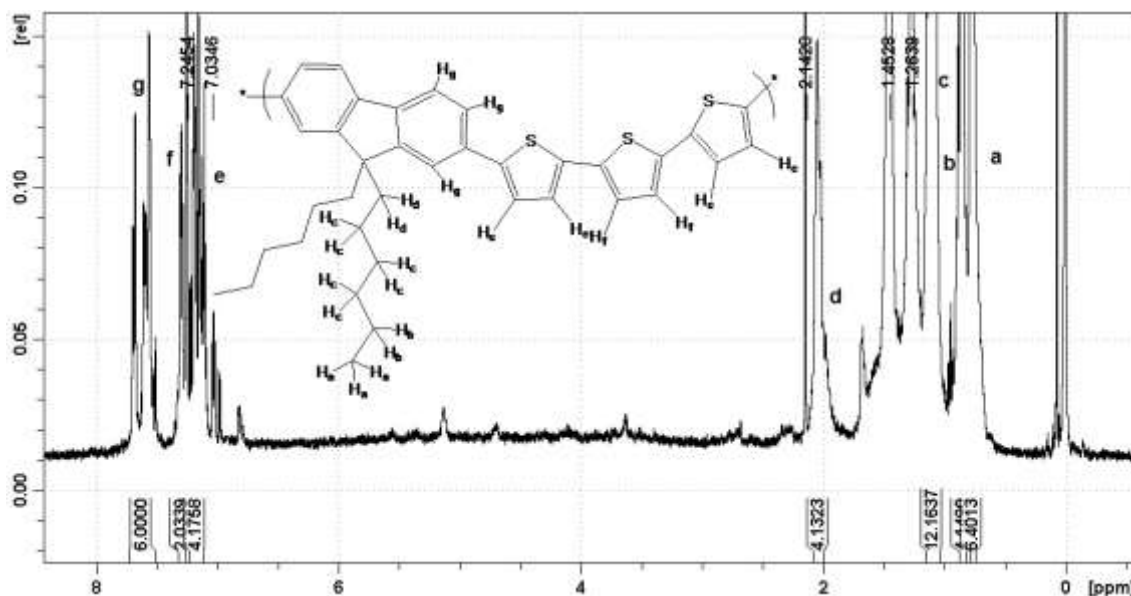


Figura 2.35: Espectro de RMN ^1H para o LaPPS 45.

Tabela 2.12: RMN ^1H - deslocamentos químicos, multiplicidade e n° de prótons para o LaPPS 45.

sinal	δ (ppm)	Multiplicidade / n° de prótons
a	0,746 - 0,792	m / 6
b	0,824 - 0,876	m / 4
c	1,040 - 1,152	m / 12
d	1,993 - 2,082	m / 4
e	7,122 - 7,232	m / 4
f	7,258 - 7,324	m / 2
g	7,494 - 7,715	m / 6

3.3.4.2- Análise Elementar

Esta técnica determina a composição percentual de cada elemento presente no composto orgânico. Uma pequena quantidade de material é queimada em atmosfera de O_2 puro, formando os gases CO_2 , H_2O e SO_2 . Estes gases são então separados e identificados em uma coluna de cromatografia gasosa. O resultado obtido foi em % em massa de C,H,S.

Os resultados teóricos foram obtidos levando-se em conta que a massa de cada mero de polímero corresponderia a 100% em massa, então foram calculados os valores em % massa para cada elemento que compõem o mero C,H e S. Como pode ser observado na tabela 2.13 os valores encontrados experimentalmente estão próximos ao teóricos indicando que as quantidade

percentuais de C, H e S são as esperadas. Este resultado, juntamente com o RMN ^1H confirma a estrutura de cada polímero.

Tabela 2.13: Análise Elementar, cálculo teórico e resultado experimental.

Polímero Fórmula estrutural		Cálculo Teórico	Experimental
LaPPS 23 (1 tiofeno) $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{S}$	%C	84,0	84,0
	%H	8,2	8,4
	%S	7,7	6,6
LaPPS 43 (2 tiofenos) $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{S}_2$	%C	79,8	79,5
	%H	7,2	7,2
	%S	12,9	12,0
LaPPS 45 (3 tiofenos) $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{S}_3$	%C	76,8	76,0
	%H	6,5	6,1
	%S	16,6	16,2

2.3.4.3 - Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

As massas moleculares foram determinadas por Cromatografia por permeação em gel (GPC) usando poliestireno como padrão e THF como eluente. Os valores de massa molecular numérica média (M_n), massa molecular ponderal média (M_w) e polidispersividade (PD) estão dispostos na Tabela 2.13, em anexo estão as curvas de calibração.

O decréscimo da solubilidade com a inserção dos grupos tiofeno fez com que o polímero precipitasse durante a reação interrompendo o crescimento da cadeia formando polímero com menor massa molecular e maior polidispersividade, isto pode ser observado nos valores obtidos para o LaPPS 45.

O resultado obtido principalmente do polímero menos solúvel (LaPPS 45) pode não ser a massa real, pois os polímeros foram injetados no equipamento de GPC após filtração, portanto somente a fração solúvel em THF foi utilizada na obtenção de massa molecular e a fração insolúvel (de maior massa molar) ficou preso no filtro. Para as discussões com relação a massa molar serão levados em contas os valores obtidos, pois estão de acordo com os valores encontrados na literatura para polímeros de mesma estrutura [24,26,28,29].

A síntese ocorre em sistema bifásico e se a cadeia em crescimento precipitar este crescimento para e a massa molar torna-se baixa, este

comportamento é encontrado em polímeros sintetizados por Acoplamento Suzuki.

Tabela 2.14: Resultados da análise de GPC

Polímero	Mn (Da)	Mw (Da)	PD
LaPPS 23	27.400	49.400	1,8
LaPPS 43	5.500	11.700	2,2
LaPPS 45	2.500	5.500	2,2

2.3.4.4 - Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Na análise feita por DSC foi obtida a curva de fluxo de calor *versus* temperatura. Neste tipo de análise térmica é possível encontrar as três principais transições que aparecem em polímeros: transição vítrea, fusão cristalina e cristalização [30]. A transição vítrea é a temperatura na qual o material, ou parte dele, passa do estado vítreo para o borrachoso, no qual se iniciam os movimentos coletivos na cadeia polimérica. Na transição vítrea ocorre uma variação da capacidade calorífica da amostra apresentando uma variação da linha de base na curva do DSC sendo, portanto uma faixa de temperatura entre o início e o fim do evento (mudança de linha de base), quando um único valor for atribuído a Tg do material corresponde ao valor médio.

As curvas de DSC foram obtidas através de uma rampa de aquecimento e resfriamento a 10°C/min. Estas medidas foram repetidas para confirmar o resultado obtido. No aquecimento pode-se encontrar a temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura de fusão cristalina (Tm) e no resfriamento pode-se encontrar a temperatura de cristalização (Tc).

Nas curvas de DSC obtidas, Figura 2.36, foi possível encontrar um valor de temperatura de transição vítrea para dois polímeros: LaPPS 23 – Tg = 177°C, LaPPS 43 – Tg = 94°C e para o LaPPS 45 não foi encontrado valor de Tg. Temperatura de fusão cristalina e temperatura de cristalização não foram encontradas para nenhum dos três polímeros, indicando a possibilidade dos polímeros serem amorfos ou com % muito baixa de cristais não sendo possível a determinação.

O aumento da rigidez na cadeia principal (aumento de aromáticos) eleva o valor de Tg, portanto o esperado seria que o polímero com mais unidades de

tiofeno apresentasse um valor maior de T_g , mas isso só é válido para polímeros de massa molecular próxima, o que não é o nosso caso.

Como o valor de massa molecular é outro fator que influencia o valor de T_g e no nosso trabalho as massas moleculares são diferentes, devemos analisar o que está ocorrendo com os valores de transição vítrea com mais cuidado.

Comparando-se o valor obtido de temperatura de transição vítrea para o LaPPS 23 (1 tiofeno) $T_g = 177^\circ\text{C}$ e para o LaPPS 43 (2 tiofenos) $T_g = 94^\circ\text{C}$ verifica-se que a massa molecular teve efeito de elevar a T_g de forma mais acentuada que o efeito da inserção do grupo rígido, portanto o polímero de maior massa molecular obteve a maior T_g .

Verificando-se que para o LaPPS 45 (3 tiofenos) não foi encontrada T_g , pode-se atribuir ao fato de ser mais rígido quando comparado aos outros polímeros.

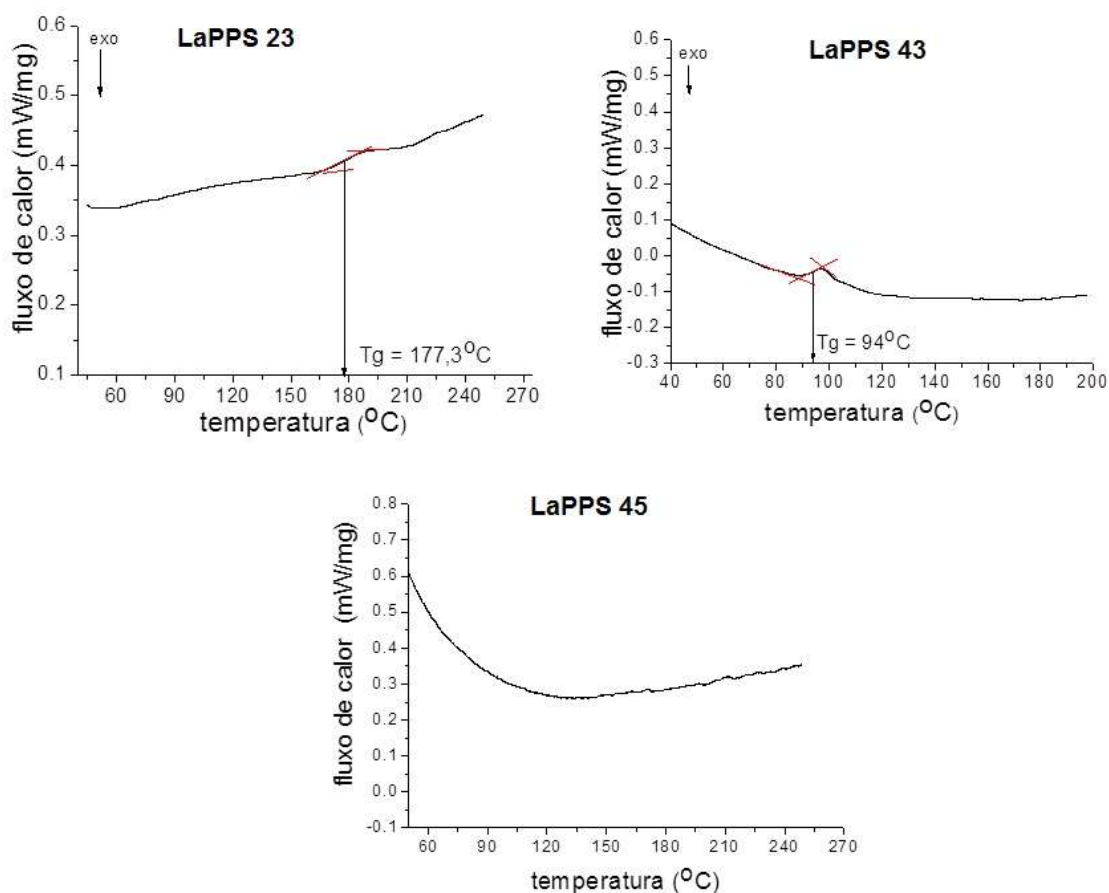


Figura 2.36: Curvas de DSC: a) LaPPS 23, b) LaPPS 43 e c) LaPPS 45.

2.3.4.5 - Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica de análise térmica determina a variação de massa da amostra em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica permite estabelecer a faixa de temperatura em que a amostra possui composição química fixa, definida e constante, a temperatura de início de decomposição e ainda acompanhar os processos de desidratação, oxidação, combustão e decomposição [30].

Através da curva de variação de massa da amostra *versus* temperatura, obtida com a técnica de análise termogravimétrica, poderemos verificar o valor de temperatura no qual se inicia a degradação térmica e avaliar se este polímero poderá ser utilizado como camada ativa em célula solar. O conhecimento destes valores é importante na aplicação destes polímeros em dispositivos óptico-eletrônicos como PLED e células solares [31].

As temperaturas de degradação térmica com 5% de perda de massa encontradas nas curvas de termogravimetria apresentadas na Figura 3.37 foram de 324°C, 356°C e 380°C para o LaPPS 23 (1 tiofeno), LaPPS 43 (2 tiofenos) e LaPPS 45 (3 tiofenos) respectivamente. Estes resultados apresentam um comportamento esperado, pois o polímero com mais unidades tiofeno por ser mais rígido apresenta uma temperatura de degradação maior.

As curvas apresentam um processo de decomposição térmica em duas etapas, na primeira em atmosfera inerte (N₂) e a segunda etapa em atmosfera oxidante (O₂) a partir de 550°C.

As análises termogravimétricas foram feitas a partir de uma massa de 5 mg de polímero, portanto a quantidade de material restante da queima não deve ser considerada como impureza pois está dentro da faixa de erro da termobalança.

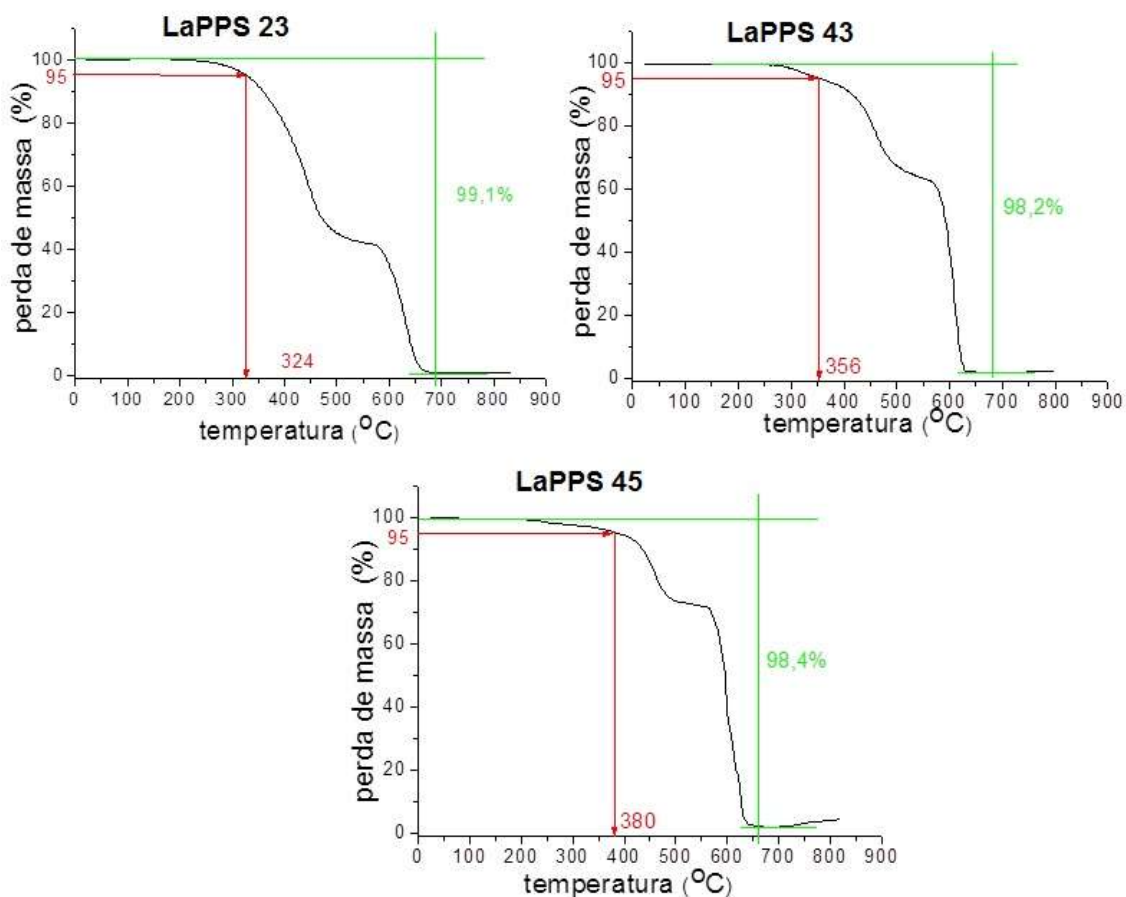


Figura 2.37: Curvas termogravimétricas: a) LaPPS 23, b) LaPPS 43 e c) LaPPS 45.

2.4 – Conclusões

Os monômeros foram sintetizados, purificados e suas estruturas foram obtidas conforme proposto.

Os polímeros foram sintetizados com sucesso através de acoplamento Suzuki-Miyaura.

A inserção do grupo tiofeno diminuiu a solubilidade dos polímeros em solventes orgânicos comuns como clorofórmio, THF, diclorometano. O LaPPS 23 (1 tiofeno) é totalmente solúvel enquanto que o LaPPS 45 (3 tiofenos) é parcialmente solúvel. A propriedade de ser parcialmente solúvel ocasionou a precipitação do LaPPS 45 (3 tiofenos) no meio reacional, diminuindo o valor de massa molar comparativamente aos outros polímeros.

O LaPPS 23 (1 tiofeno) apresentou a maior temperatura de transição vítrea (177°C) fato atribuído à alta massa molar, enquanto que o LaPPS 43 (2 tiofenos) apresentou esta transição em 94 °C. A Tg do LaPPS 45 (3 tiofenos) não foi encontrada o que foi atribuído ao aumento da rigidez da cadeia principal.

O comportamento térmico observado habilita o uso dos polímeros em células solares, pois os valores de temperatura de degradação situaram-se acima de 300°C, sendo que a maior temperatura foi observada para o polímero mais rígido, em 380°C para o LaPPS 45 (3 tiofenos).

Referências Bibliográficas

- 1 - CHENG, Y.-J., YANG, S.-H., and HSU, C.-S., *Chemical Reviews*, 109, 11, 5828-5923, 2009
- 2 - AKCELRUD, L., *Progress in Polymer Science*, 28, 875-962, 2003.
- 3 - DE CUENDIAS, A., URIEN, M., LECOMMANDOUX, S., WANTZ, G., CLOUTET, E., CRAMAIL, H., *Organic Electronics*, 7, 576–585, 2006.
- 4 - YAMAMOTO, T., et al, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, No. 43, 1996.
- 5 - CHOCHOS, C. L., CHOULIS, S. A., *Progress in Polymer Science*, 36, 1326–1414, 2011.
- 6 - ALONSO, F., BELETSKAYA, I. P., YUS, M., *Tetrahedron*, 64, 3047-3101, 2008.
- 7 - KOTHA, S., LAHIRI, K. and KASHINATH, D., *Tetrahedron*, 58, 9633–9695, 2002.
- 8 - BÄCKVALL, J.-E., Palladium-catalyzed Cross Couplings in Organic Synthesis, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2010, The Royal Swedish Academy of Sciences, October 2010.
- 9 - MIYAURA N. and SUZUKI, A., *Chemical Reviews*, 95, 7, 2469, 1995.
- 10 - PERRIN, D., ARMAREGO, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, 1988.
- 11 - ZHAO, B., LIU, D., PENG, L., LI, H., SHEN, P., XIANG, N., LIU, Y., TAN, S., *European. Polymer Journal*, 45, 2079, 2009.
- 12 - ASSAKA, A. M., RODRIGUES, P. C., DE OLIVEIRA, A. R. M., DING, L., HU, B., KARASZ, F. E. and AKCELRUD, L., *Polymer*, 45, 7071, 2004.
- 13 - KANNAN, R., HE, G. S., YUAN, L., XU, F., PRASAD, P. N., DOMBROSKIE, A. G., REINHARDT, B. A., BAUR, J. W., VAIA, R. A., TAN L.-S., *Chem. Mater*, 13(5), 1896-1904, 2001.
- 14 - TANG, W., KE, L., TAN, L., LIN, T., KIETZKE, T., CHEN, Z., *Macromolecules*, 40, 6164, 2007.
- 15 - XIA, C. and ADVINCULA, R. C., *Macromolecules*, 34, 5854–5859, 2001.
- 16 - QIAO, R., ROBERTS, A. P., MOUNT, A. S., KLAINE, S. J., KE, P. C., *Nano Lett.* 7, 614, 2007.
- 17 - ZENG, L., YAN, F., WEI, S. K. H., CULLIGAN, S. W., CHEN, *Adv. Funct. Mater.* 19, 1978, 2009.

- 18 - SILVERSTAIN, R. M., WEBSTER, F. X., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6^a Ed., John Wiley & Sons, Inc, 1998.
- 19 - MA, H. M., LIU, Z. Z., CHEN, S. Z., *Chinese Chemical Letters*, 14, 4, 371–374, 2003.
- 20 - GRUTER, G.-J. M., AKKERMAN O. S. and BICHELHAUPT, F., *J. Org. Chem.*, 59, 4473-4481, 1994.
- 21 - GOTTLIEB, H. E., KOTLYAR, V. and NUDELMAN, A., *J. Org. Chem.*, 62, 7512-7515, 1997.
- 22 - YUI, K., ASO, Y., OTSUBO, T. and OGURA, F., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 1539-1546, 1989.
- 23 - SUN, S.-S. and SARICIFTCI, N. S., *Organic Photovoltaics: mechanisms, materials, and devices*, CRC PressTaylor & Francis Group, 2005.
- 24 - PAL, B., YEN, W.-C., YANG, J.-S. and SU, W.-F., *Macromolecules*, 40, 8189 – 8194, 2007.
- 25 - LIN, H.-C., SUNG, H.-H., TSAI, C.-M., LI, K.-C., *Polymer*, 46, 9810–9820, 2005.
- 26 - CHARAS, A. MORGADO, J., MARTINHO, J. M. G., FEDOROV, A., ALCÁCER, L. and CACIALLI, F., *J. Mater. Chem.*, 12, 3523–3527, 2002.
- 27 - LEE, W.-Y., CHENG, K.-F., WANG, T.-F., CHUEH, C.-C., CHEN, W.-C., TUAN, C.-S., LIN, J.-L., *Macromol. Chem. Phys.*, 208, 1919–1927, 2007.
- 28 - CHARAS, A. MORGADO, J., MARTINHO, J. M. G., ALCÁCER, L. and CACIALLI, F., *Synthetic Metals*, 127, 251-254, 2002.
- 29 - SAEKI, A., FUKUMATSU, T. and SEKI, S., *Macromolecules*, 44, 3416–3424, 2011.
- 30 - CANEVAROLO, S. V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Editora Artliber, São Paulo, 2007.
- 31 - TANG, W., CHELLAPAN, V., LIU, M., CHEN, Z.-K. and KE, L., *Applied Materials & Interfaces*, 1, 7, 1467-1373, 2009.

CAPÍTULO 3: PROPIEDADES FOTOFÍSICAS

3.1 – Introdução

3.1.1 - Processos fotofísicos

Pode ser definido como um processo físico aquele em que não ocorre uma mudança química resultante da excitação eletrônica de uma molécula ou um sistema de moléculas por radiação eletromagnética (fóton) não ionizante [1].

O processo fotofísico unimolecular para uma molécula isolada pode ser dividido em:

- Absorção (excitação radiativa): transição na qual a molécula é excitada de um estado eletrônico de menor energia para um estado eletrônico de maior energia pela absorção de um fóton.
- Luminescência (emissão radiativa): transição na qual a molécula libera a energia absorvida através da emissão de um fóton. Quando ocorre entre estados de mesma multiplicidade é conhecida como fluorescência; quando ocorre entre estados de multiplicidade diferentes é conhecida como fosforescência.
- Transições não-radiativas: ocorre entre níveis vibracionais de mesma energia mas em diferentes estados eletrônicos. Quando ocorre entre estados de mesma multiplicidade é chamada de conversão interna; quando for entre estados de multiplicidade diferentes é chamado de conversão intersistemas.

Processos adicionais podem ocorrer em sistemas concentrados ou agregados devido à interação entre as moléculas de mesma espécie (processo bimolecular homopolar) ou em sistema molecular misto devido à interação entre moléculas diferentes (processo bimolecular heteropolar). Entre os processos possíveis os mais importantes são [1]:

- Processos de migração e transferência do éxciton;
- Formação de complexo entre duas moléculas não excitadas;
- Formação de complexo entre uma molécula não excitada e uma molécula excitada;
- Formação de complexo entre duas moléculas excitadas.

3.1.2 - Princípios de absorção

- Princípio de Franck-Condon

Em uma transição eletrônica que ocorra sem mudanças na posição do núcleo em relação à molécula e a seu ambiente é chamada de transição vertical e o estado resultante é chamado de Estado de Franck-Condon, como pode ser observado na Figura 3.1. Esta figura apresenta o Diagrama de Franck-Condon no qual a curva de energia potencial como uma função da configuração nuclear (distância internuclear no caso de molécula diatômica) está representada.

Na temperatura ambiente, a maioria das moléculas está no nível vibracional de menor energia, no estado fundamental. Além da transição eletrônica 0-0 existem várias transições vibrônicas cujas intensidades dependem da posição relativa e da forma da curva de energia potencial [2,3].

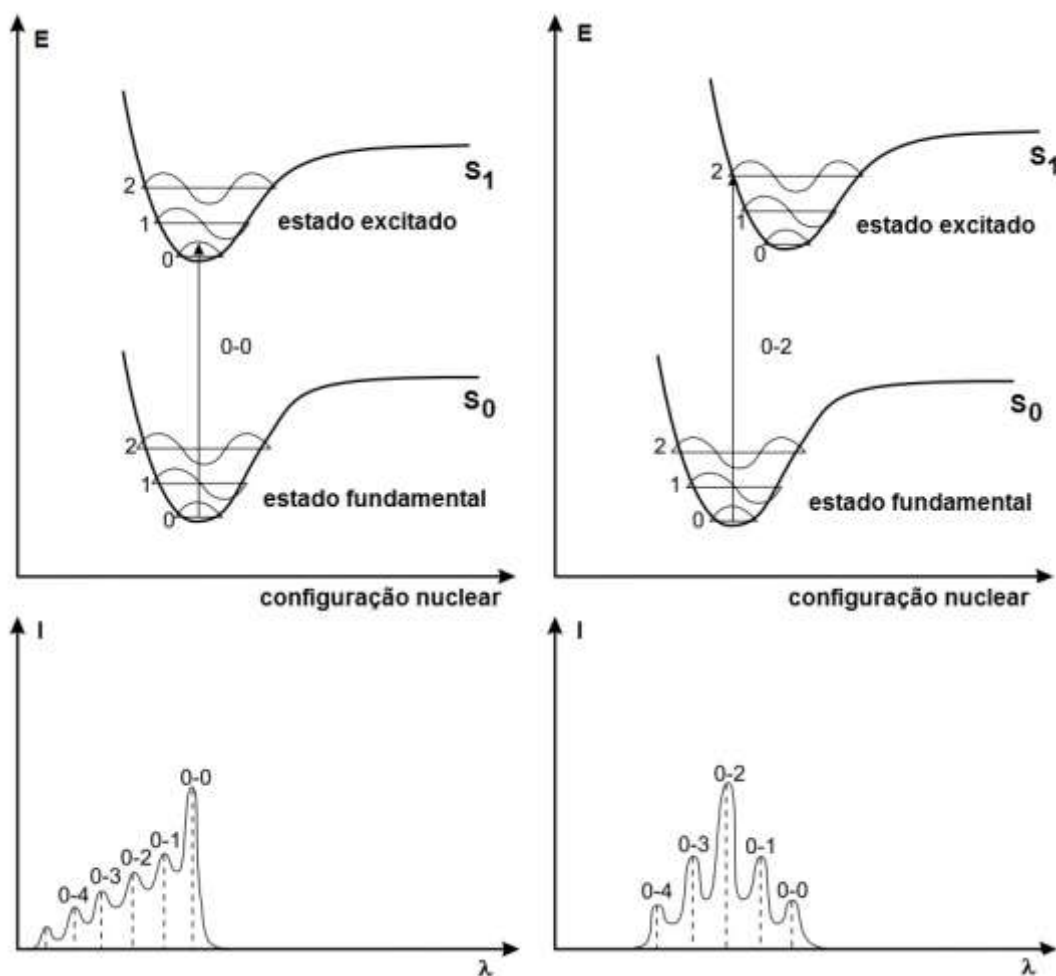


Figura 3.1: Diagrama de Franck-Condon – curvas de potencial de energia, transições verticais e bandas de absorção correspondentes a transição [2].

Para um átomo que absorve radiação UV, o espectro de absorção muitas vezes consiste em linhas bem definidas, como é de se esperar para um processo quantizado entre níveis discretos de energia. Para moléculas, no entanto, a absorção de radiação UV normalmente ocorre em uma ampla faixa de comprimentos de onda, porque as moléculas normalmente possuem muitas formas excitadas vibracionais e rotacionais [2].

- Lei de Lambert-Beer

Experimentalmente a eficiência da absorção de luz de um comprimento de onda (λ) pode ser caracterizada pela absorbância (A) ou pela transmitância (T), definidos como:

$$A(\lambda) = \log(I_{\lambda}^0/I_{\lambda}) = -\log T(\lambda) \quad \text{eq. 3.1}$$

$$T(\lambda) = I_{\lambda}/I_{\lambda}^0 \quad \text{eq. 3.2}$$

Onde: I_{λ}^0 é a intensidade de luz do feixe incidente na amostra e I_{λ} é a intensidade de luz do feixe emergente da amostra.

Segundo a Lei de Lambert-Beer, a absorbância é linearmente proporcional à concentração da solução e pode ser escrita como:

$$A(\lambda) = \log(I_{\lambda}^0/I_{\lambda}) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C \quad \text{eq. 3.3}$$

Onde: $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absortividade molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), C é a concentração da solução ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e l é o caminho ótico - comprimento da cela onde a amostra foi colocada (cm) [2].

Podem ocorrer desvios na dependência linear da absorbância com o aumento da concentração. De acordo com a Lei de Lambert-Beer, isto pode ocorrer devido à formação de agregação a altas concentrações, pela presença de outras espécies absorvedoras, ou quando ocorrem mudanças no composto quando exposto à radiação [2].

O uso prático da Lei de Lambert-Beer deve ser observado com atenção. A absorbância deve ser característica da espécie absorvedora. Como a amostra em solução está contida em uma cubeta, ocorrem reflexões e

absorção nas paredes da cubeta, além da presença do solvente que também pode alterar a intensidade do fluxo de saída. Os espectrofotômetros de duplo feixe eliminam estes efeitos com a utilização de duas cubetas, uma apenas com o solvente e outra com a solução da amostra. Além disso, como as cubetas não são idênticas, uma correção na linha de base deve sempre ser feita antes da leitura para que seja obtida a absorbância correta [2].

3.1.3 - Desativação dos estados excitados

As propriedades dos estados excitados e seus processos de relaxação podem ser representados pelo Diagrama de Jablonski, como mostra a Figura 3.2. Neste diagrama é possível visualizar de uma forma simples os caminhos possíveis de desativação da molécula excitada tanto os processos radiativos (fluorescência, fosforescência e fluorescência atrasada), quanto os processos não radiativos (conversão interna -IC e conversão intersistemas -ISC) [2].

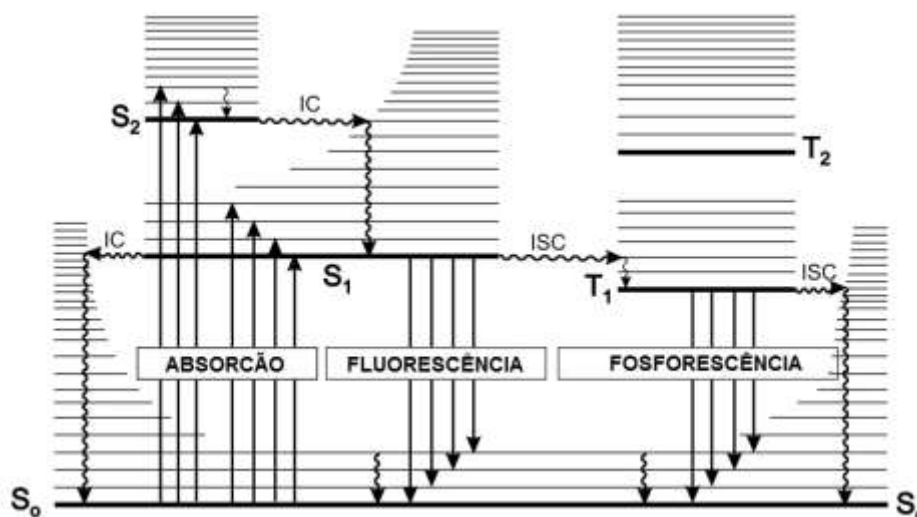


Figura 3.2: Diagrama de Jablonski [2].

O estado eletrônico fundamental é representado por S_0 (estado singlete fundamental) e os estados eletrônicos excitados são representados por S_1 , S_2 , S_3, \dots (estados excitados singletes) e por T_1 , T_2 , T_3, \dots (estados excitados tripletes). As linhas mais finas representam os níveis vibrônicos associados a cada estado. As setas retas indicam a absorção e a emissão de fóton e as setas curvilíneas indicam os processos não radiativos.

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades fotofísicas através dos espectros de absorção, fluorescência e excitação. Entre as formas de desativação da molécula isolada, apenas a fluorescência e a formação de

agregados serão um pouco mais exploradas, por serem formas de desativação concorrentes à transferência de elétrons que é o objetivo dentro de uma célula solar.

- Fluorescência:

Esta forma de desativação da energia absorvida envolve a transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade, normalmente do nível vibracional de menor energia no estado excitado de menor energia S_1 ($v=0$) para o estado fundamental S_0 .



A transição 0-0 é normalmente a mesma para a absorção e para a fluorescência. No entanto, o espectro de fluorescência está localizado a comprimentos de onda maiores (menor energia) comparando-se com o espectro de absorção por causa da energia perdida no estado excitado devido às relaxações vibracionais [2]. A Figura 3.3 apresenta o espectro de absorção, o de emissão e os respectivos níveis eletrônicos e vibracionais para uma molécula de antraceno [3].

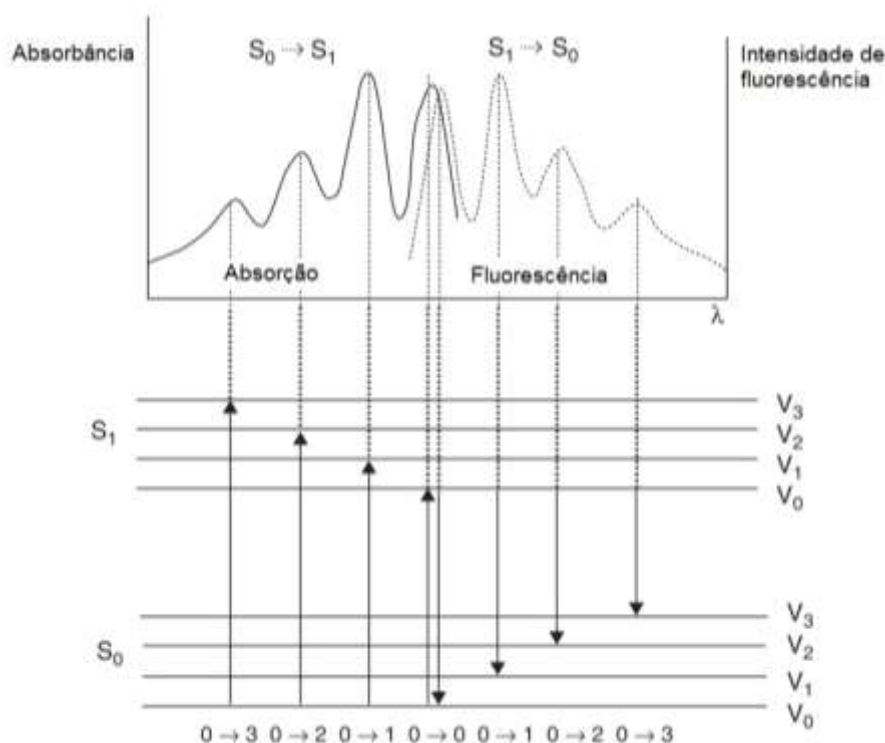


Figura 3.3: Espectro de absorção, emissão e diagrama de níveis de energia eletrônico e vibracional, para molécula de antraceno [3].

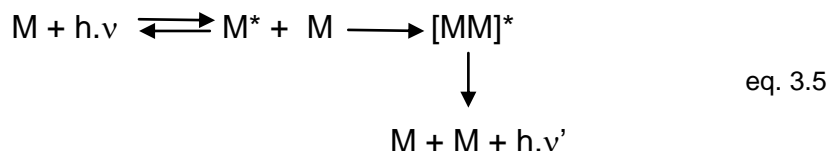
De acordo com a Regra de Stokes, o comprimento de onda da emissão deve sempre ser maior que o da absorção, porém em muitos casos parte do espectro de absorção se sobrepõem ao espectro de fluorescência, ou seja, uma fração da luz é emitida a comprimentos de ondas menores que a luz absorvida. Isto ocorre porque à temperatura ambiente uma pequena fração de moléculas está em um nível vibracional maior que 0 tanto no estado fundamental quanto no excitado [3].

A intensidade de luz emitida também pode ser expressa pela Lei de Lambert-Beer, portanto a intensidade da fluorescência é proporcional a concentração, mas isso só é válido para soluções diluídas. Os desvios da linearidade ocorrem com o aumento da concentração, pois ocorre um aumento na absorbância ocorrendo o efeito de filtro interno (os fótons emitidos podem ser reabsorvidos) diminuindo o valor da intensidade de fluorescência [2].

- Formação de excímeros e agregados

Excímeros são dímeros que só existem no estado excitado (o termo é uma contração de '**exc**ited **di**mer') e no estado fundamental estão dissociados. São formados pelas colisões entre uma molécula no estado excitado e outra

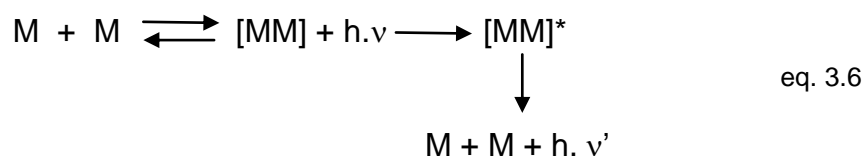
molécula idêntica no estado fundamental. A equação 3.5 representa a absorção da molécula isolada, a formação do excímero e a dissipação de energia dissociando as moléculas.



A representação do símbolo $[\text{MM}]^*$ mostra que a energia de excitação está deslocalizada entre as duas partes [2,3,4].

O excímero pode ser considerado um novo composto que exhibe as mesmas características de absorção das moléculas isoladas, mas que apresenta um espectro de fluorescência alargado e sem estrutura definida [3,5].

Outra possibilidade de associação com o aumento da concentração é a formação de um agregado no estado fundamental. Esta agregação tende a ordenar a cadeia polimérica, aumentando a conjugação e resultando em um deslocamento para o vermelho tanto na absorção quanto na emissão [5]. A equação 3.6 representa a formação do agregado mais simples no estado fundamental, o dímero, em seguida a absorção feita por este agregado e a dissipação de energia com dissociação das moléculas [6].



Como pode ser visto nas equações 3.5 e 3.6 o decaimento do excímero e do agregado ocorrem da mesma forma, porém o mecanismo de formação não é o mesmo [6].

3.2 – Experimental

3.2.1 - Reagentes e Solventes

Polímeros e Clorofórmio.

3.2.2 - Equipamentos

- Espectros de Absorção: Espectrômetro Shimadzu modelo NIR 3101, utilizado para a obtenção dos espectros de absorção UV-Vis, em solução e em filme. (DQ/UFPR)
- Espectros de Fluorescência: Espectrômetro Hitachi modelo F 4500, utilizado para a obtenção dos espectros de emissão, em solução e em filme. (DQ/UFPR)
- Voltametria Cíclica: Potenciostato IVIUM CompactStat, utilizado para a obtenção dos potenciais de oxidação e redução, em filme. (Lactec/PR)

3.2.3 - Procedimento Experimental

- Cálculo das concentrações das soluções em clorofórmio: para cada polímero foram feitas soluções em balão volumétrico de 10 ml cada, primeiro foram feitas as soluções mais concentradas 10^{-3} mol/L e a partir desta solução por diluição foram obtidas as outras soluções, 10^{-4} mol/L, 10^{-5} mol/L, 10^{-6} mol/L e 10^{-7} mol/L. Para estes cálculos foi utilizado o valor de massa molar do mero de cada polímero.

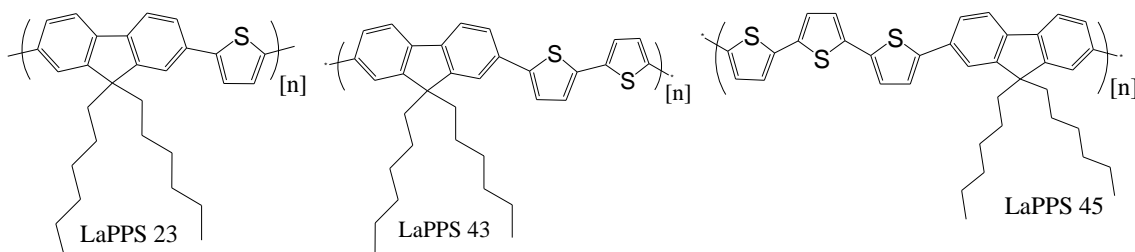


Figura 3.4: Estrutura dos polímeros

Tabela 3.1: Quantidade de carbonos, hidrogênios, enxofre e valor da massa molar do mero de cada polímero.

	carbonos	hidrogênios	enxofres	Mero (g/mol)
LaPPS 23	29	34	1	414
LaPPS 43	33	36	2	496
LaPPS 45	37	38	3	578

- Formação dos filmes: após a evaporação do solvente, os filmes depositados em placa de quartzo foram formados (“casting”), a solução mais concentrada de polímero (10^{-3} mol/L) foi utilizada na formação do filme.

- Espectros de absorção, emissão e excitações: foram utilizadas cubetas de quartzo apropriadas para obtenção dos espectros em solução e para os filmes a obtenção dos espectros foi feita diretamente nos filmes depositados em placa de quartzo.
- Voltametria cíclica: contra eletrodo – placa de platina, eletrodo de referência – fio de prata, eletrodo de trabalho – polímero depositado em placa de vidro recoberto com FTO. Solução: perclorato de lítio (440mg) em acetonitrila (40 mL)

3.3 – Resultados e discussões

Para facilitar serão apresentados primeiramente os resultados e as discussões da fotofísica de cada polímero de forma individual, a seguir os resultados mais relevantes serão agrupados para a discussão do efeito da inserção dos grupamentos tiofeno na cadeia polimérica.

As propriedades fotofísicas foram avaliadas através dos espectros de absorção, fluorescência e excitação, em solução e em filme. Foram obtidos também os valores do GAP óptico e dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO.

3.3.1 - LaPPS 23

Para avaliar o comportamento da absorção foram feitas medidas de absorbância em soluções com diferentes concentrações e do filme polimérico depositado em quartzo a partir de uma solução em clorofórmio.

Para o LaPPS 23 a solução mais diluída na qual foi possível obter o espectro de absorção foi a de concentração 10^{-6} mol/L. Na solução com concentração 10^{-4} mol/L não foi possível obter um espectro pois a concentração extrapolou os limites de detecção do equipamento. Assim, a Figura 3.5 apresenta os espectros de absorção em solução (polímero/clorofórmio) nas concentrações 10^{-6} mol/L e 10^{-5} mol/L e em filme.

Nas duas soluções o polímero apresentou uma banda máxima de absorção em 400 nm, em filme ocorre um pequeno deslocamento para o vermelho com máximo em 410 nm, porém com perfil bastante alargado apresentando um ombro em 460 nm. O alargamento do espectro com a presença do ombro indica que há mais de uma espécie absorvendo no filme, associado a formação de agregados. A absorção é um fator limitante na eficiência de uma célula solar, que deve ser a mais alargada possível. A

ampliação da absorção é um efeito interessante para um polímero que será aplicado como camada ativa em uma célula solar.

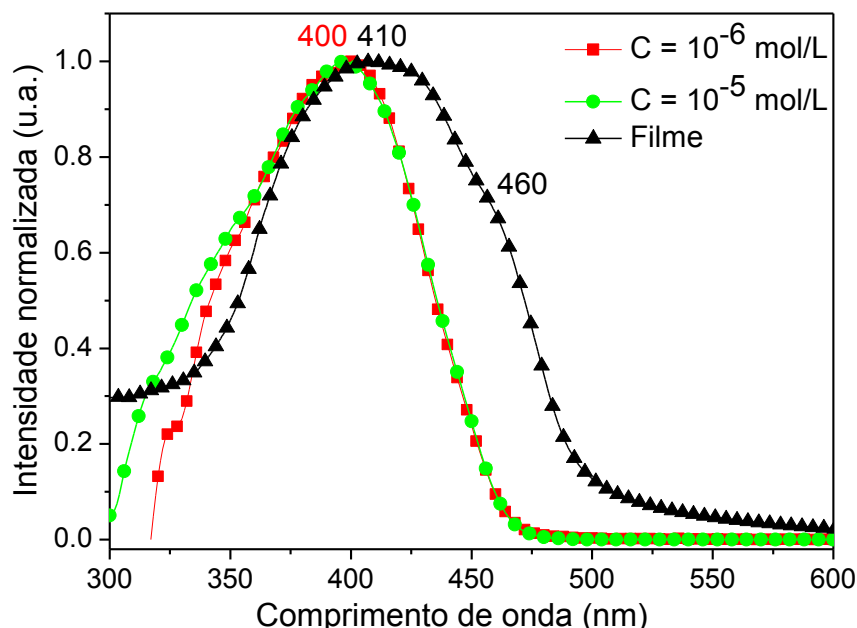


Figura 3.5: Espectros de absorção do LaPPS 23 em solução com diferentes concentrações e em filme.

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos em filme depositado em quartzo a partir de uma solução em clorofórmio e em soluções com concentrações variando de 10^{-6} mol/L (maior diluição) a 10^{-4} mol/L (maior concentração). Não foi possível obter o espectro da solução com concentração de 10^{-3} mol/L, a qual extrapola o nível máximo de intensidade admitida pelo equipamento. Estes espectros foram obtidos para um comprimento de onda de excitação de $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm.

Como pode ser visto, nos espectros apresentados na Figura 3.6, a solução mais diluída apresenta o espectro mais deslocado para o azul, enquanto que a solução mais concentrada e o filme apresentam um espectro mais deslocado para o vermelho. As soluções mais diluídas apresentam pico máximo em $\lambda_{\text{max}} = 463$ nm e $\lambda_{\text{max}} = 466$ nm e uma ombro na região de $\lambda = 490$ nm. Com a concentração da solução o perfil torna-se mais desestruturado com alargamento da banda e com pico máximo em $\lambda_{\text{max}} = 491$ nm o mesmo ocorrendo para o filme que ainda apresenta um outro ombro em $\lambda = 515$ nm.

Estas observações indicam que, na medida em que a concentração do polímero aumenta, ocorre uma maior formação de espécies associadas como

excímeros e agregados formados no estado fundamental [6]. A emissão das duas espécies associadas é a mesma, a diferença entre eles está na maneira como se formam. Para diferenciá-los é necessária uma avaliação dos espectros de excitação.

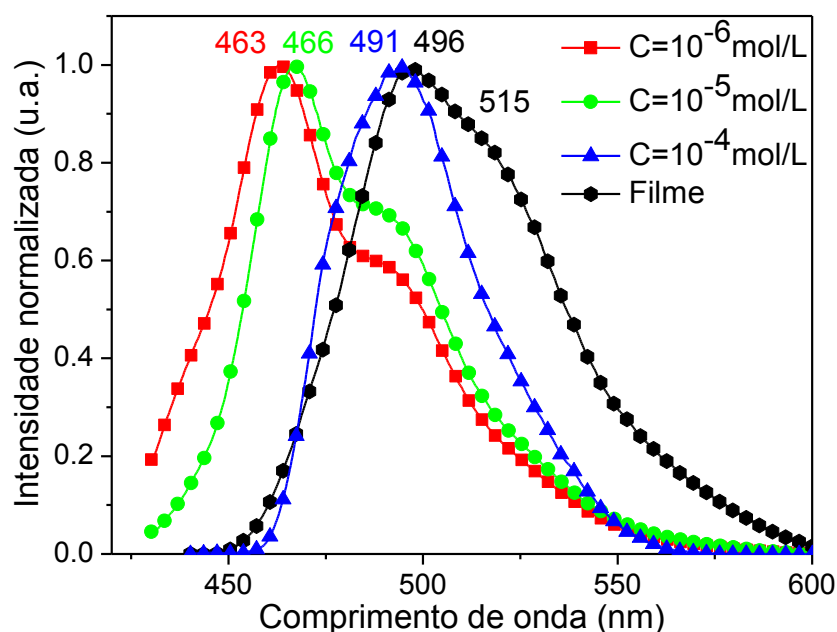


Figura 3.6: Espectros de fluorescência do LaPPS 23 em solução com diferentes concentrações e em filme.

Os espectros de excitação foram monitorados nos comprimentos de onda correspondentes ao pico máximo e nos ombros encontrados no espectro de emissão, tanto para a solução diluída quanto para o filme. Neste experimento, a fluorescência é monitorada num comprimento de onda fixo, fazendo-se a varredura do comprimento de onda da excitação. Se o espectro de excitação for similar ao espectro de absorção, uma única espécie é a responsável pela absorção, porém se os espectros de excitação e absorção não forem similares, é indício de que existe mais de uma espécie responsável pela absorção.

A Figura 3.7 apresenta os espectros de excitação da solução diluída monitorados a 470 nm (pico máximo da emissão) e 500nm (ombro). O perfil dos espectros de excitação é semelhante ao da absorção, indicando que existe apenas uma espécie absorvendo no estado fundamental. Neste caso, como a solução é diluída, trata-se da molécula isolada.

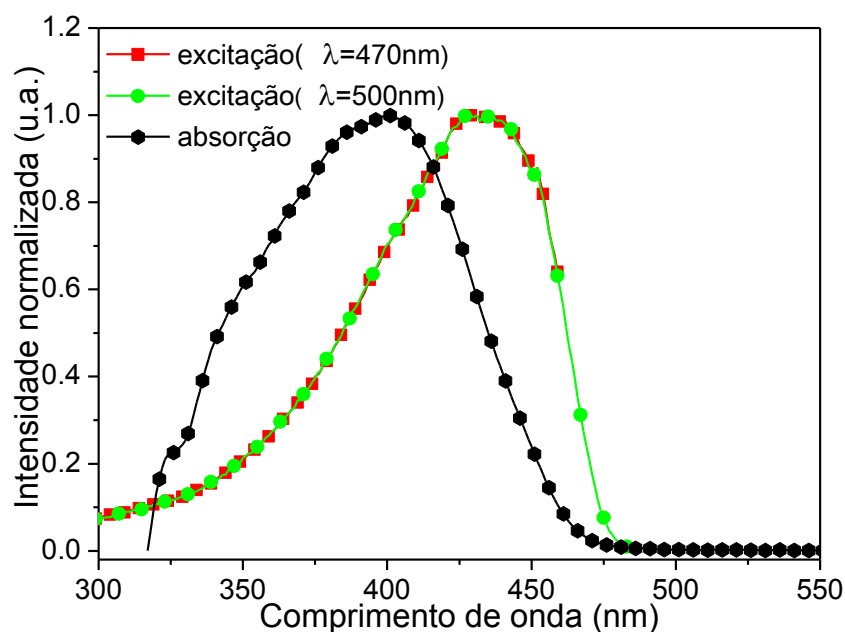


Figura 3.7: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 23 em solução diluída.

A Figura 3.8 apresenta os espectros de excitação do filme quando monitorados a 500 nm (pico máximo da emissão) e 520nm (ombro). O perfil entre o espectro de absorção e os espectros de excitação não são similares, indicando que existe mais de uma espécie responsável pela absorção no estado fundamental, ou seja, além da molécula isolada existem agregados. Como a desativação de um agregado formado no estado fundamental e um agregado formado no estado excitado (excímero) é a mesma, a possibilidade de formação de excímeros não pode ser descartada, embora estes não sejam passíveis de excitação direta.

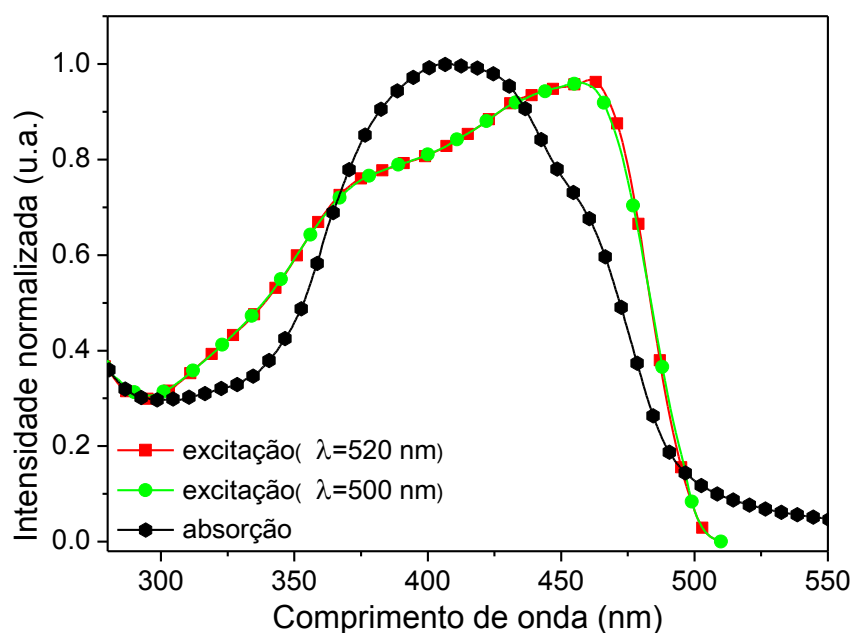


Figura 3.8 Espectros de excitação e absorção do LaPPS 23 em filme.

3.3.2 - LaPPS 43

Para avaliar o comportamento da absorção foram feitas as mesmas medidas anteriormente descritas para o LaPPS 23. Para o LaPPS 43 os limites de diluição usados foram 10^{-6} mol/L a 10^{-3} mol/L, representando o primeiro a solução mais diluída na qual foi possível obter o espectro de absorção e o segundo o máximo sem extrapolar os limites de detecção do equipamento. A Figura 3.9 apresenta os espectros de absorção em solução (polímero/clorofórmio) nas concentrações 10^{-6} mol/L, 10^{-5} mol/L 10^{-4} mol/L e em filme.

Os espectros do polímero em solução e em filme não apresentam o mesmo pico máximo de absorção, $\lambda_{\text{max}} = 442$ nm nas soluções e $\lambda_{\text{max}} = 454$ nm no filme. O espectro de absorção do filme também apresentou um alargamento com um ombro em $\lambda = 489$ nm, indicando que diferentes conformações foram formadas durante a evaporação do solvente na formação do filme, da mesma forma que ocorreu com o LaPPS 23.

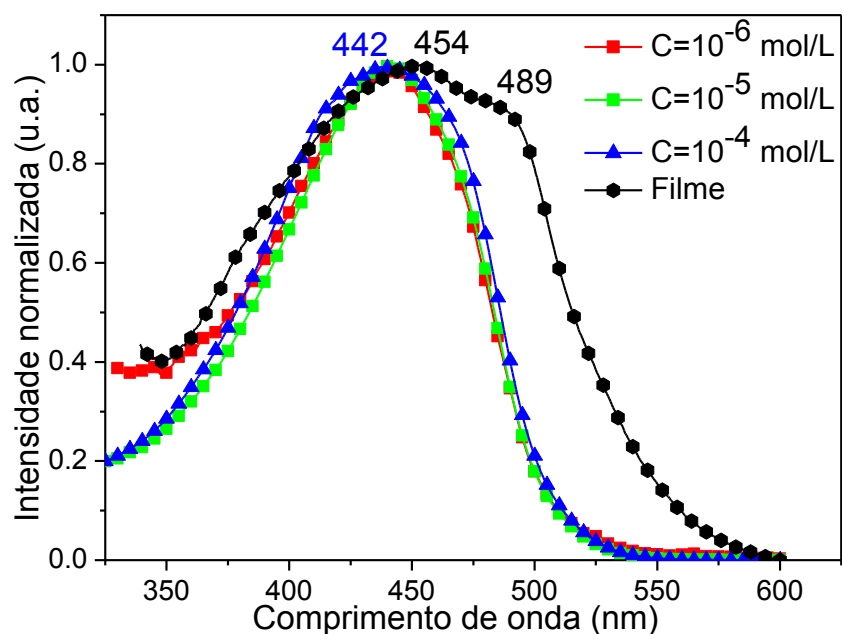


Figura 3.9: Espectros de absorção LaPPS 43 em solução com diferentes concentrações e em filme.

Os espectros de emissão foram obtidos a partir das soluções desde a diluída (concentração 10^{-6} mol/L) até a mais concentrada possível (10^{-3} mol/L), sem extrapolar o valor de intensidade máxima de detecção do equipamento. Estes espectros foram obtidos para um comprimento de onda de excitação em 440 nm.

Como pode ser visto nos espectros apresentados na Figura 3.10 ocorre um deslocamento progressivo para o vermelho com o aumento da concentração. Um comportamento semelhante foi observado para a fluorescência das soluções diluídas ($C = 10^{-6}$ mol/L e $C = 10^{-5}$ mol/L) com pico máximo de emissão em $\lambda_{\text{max}} = 526$ nm e ombro em $\lambda = 496$ nm. Da mesma forma, a solução mais concentrada ($C = 10^{-3}$ mol/L) e o filme apresentaram perfil similar, a emissão não tão alargada e a presença de um único pico máximo com um leve deslocamento para o vermelho, $\lambda_{\text{max}} = 556$ nm e $\lambda_{\text{max}} = 568$ nm, respectivamente. O espectro de fluorescência da solução de concentração intermediária ($C = 10^{-4}$ mol/L) apresentou um perfil que engloba as características da emissão das soluções diluídas, da solução concentrada e do filme, com pico máximo de emissão em $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm e ombros em $\lambda = 500$ nm e $\lambda = 560$ nm.

Podemos atribuir que o primeiro pico nas soluções diluídas em 496 nm seja a transição 0-0 e o pico em 526 nm seja a transição 0-1, ambas transições vibrônicas da molécula isolada. Soluções concentradas e filme de LaPPS 43 não apresentaram emissão da molécula isolada, apenas de formas agregadas.

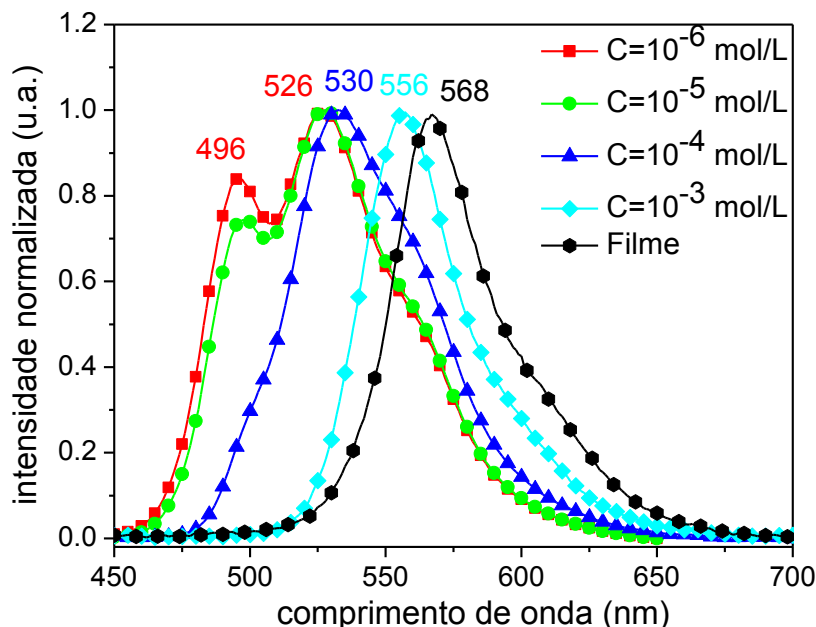


Figura 3.10: Espectros de fluorescência do LaPPS 43 em solução com diferentes concentrações e em filme.

Os espectros de excitação da solução diluída ($C = 10^{-6}$ mol/L) e do filme estão apresentados nas Figuras 3.11 e 3.12, respectivamente.

Os espectros de excitação foram monitorados nos valores do pico máximo e dos ombros encontrados no espectro de emissão, tanto para a solução diluída quanto para o filme.

Como podem ser observados na Figura 3.11, os espectros referentes à solução diluída, monitorados a 495 nm (pico máximo emissão), 526 nm e 560 nm (ombro), apresentam um perfil semelhante ao da absorção, indicando que existe apenas uma espécie responsável pela absorção no estado fundamental, ou seja, nesta concentração existe absorção apenas da molécula isolada.

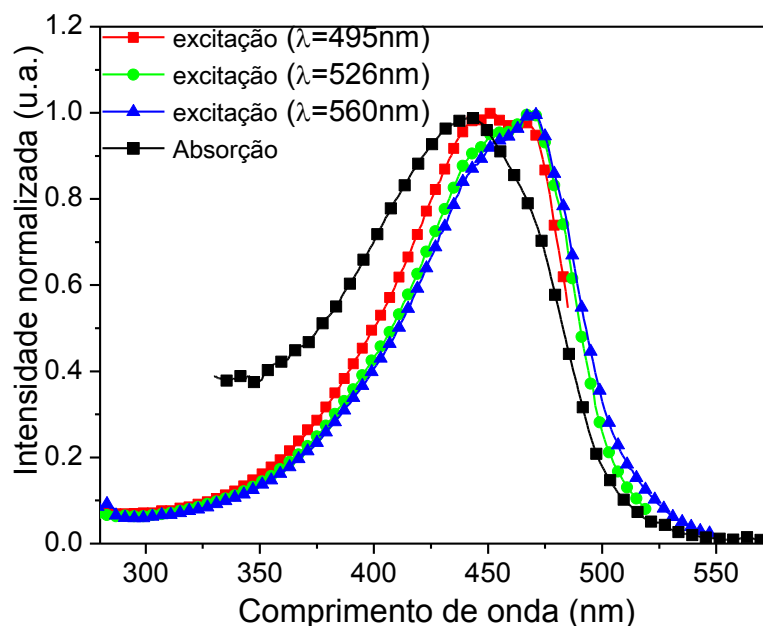


Figura 3.11: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 43 em solução diluída ($C=10^{-6}$ mol/L).

Como pode ser visto na Figura 3.12 os espectros de excitação referentes à amostra em forma de filme, monitorados a 565 nm (pico máximo emissão) e a 600nm (ombro) apresentam um perfil diferente do encontrado na absorção do filme, indicando a presença de mais de uma espécie responsável pela absorção, que seriam as moléculas isoladas e espécies agregadas. O fato da emissão do cromóforo isolado não aparecer nos espectros de emissão da solução muito concentrada e do filme foi atribuído a processos de transferência de energia, uma vez que os estados agregados podem funcionar como armadilhas para os éxcitons mais energéticos provenientes dos cromóforos isolados. Da mesma forma que no LaPPS 23 além dos agregados no estado fundamental, a formação de excímeros não pode ser descartada.

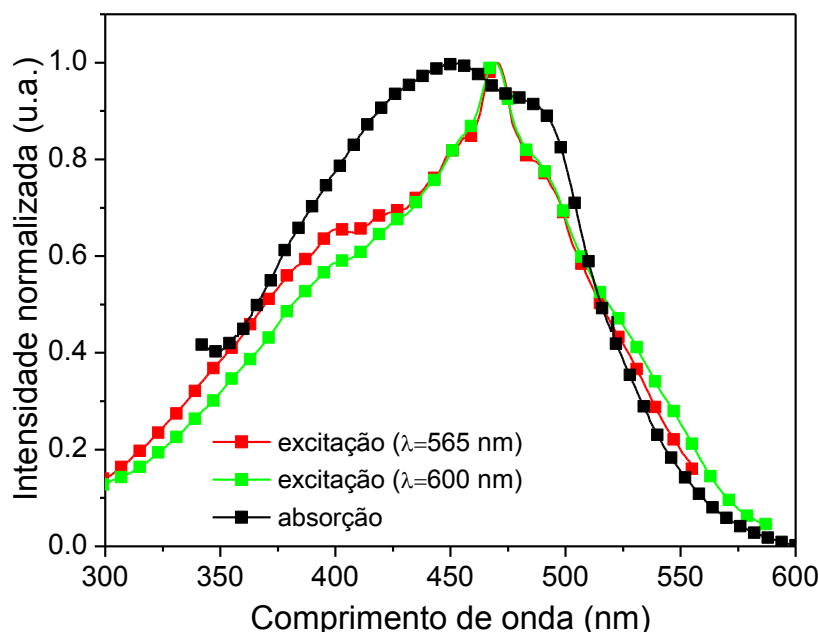


Figura 3.12: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 43 em filme.

3.3.3 - LaPPS 45

Para avaliar o comportamento da absorção foram feitas medidas iguais às anteriormente descritas para o LaPPS 23 e LaPPS 43. A solução mais diluída do LaPPS 45 na qual foi possível obter o espectro de absorção foi a de concentração 10^{-6} mol/L. Na solução com concentração 10^{-3} mol/L não foi possível obter um espectro, pois a concentração extrapolou os limites de detecção do equipamento. Portanto, a Figura 3.13 apresenta os espectros de absorção em solução (polímero/clorofórmio) nas concentrações 10^{-6} mol/L, 10^{-5} mol/L 10^{-4} mol/L e em filme.

O espectro de absorção do polímero em filme apresentou um deslocamento para o vermelho em relação ao espectro de absorção da solução ($\lambda_{\text{max}} = 447$ nm para as soluções e $\lambda_{\text{max}} = 470$ nm para o filme). Adicionalmente, o espectro de absorção deste apresentou um alargamento e um ombro em $\lambda_{\text{max}} = 504$ nm, indicando que há diferentes espécies absorvedoras, da mesma forma que mencionada anteriormente para o LaPPS 23 e LaPPS 43.

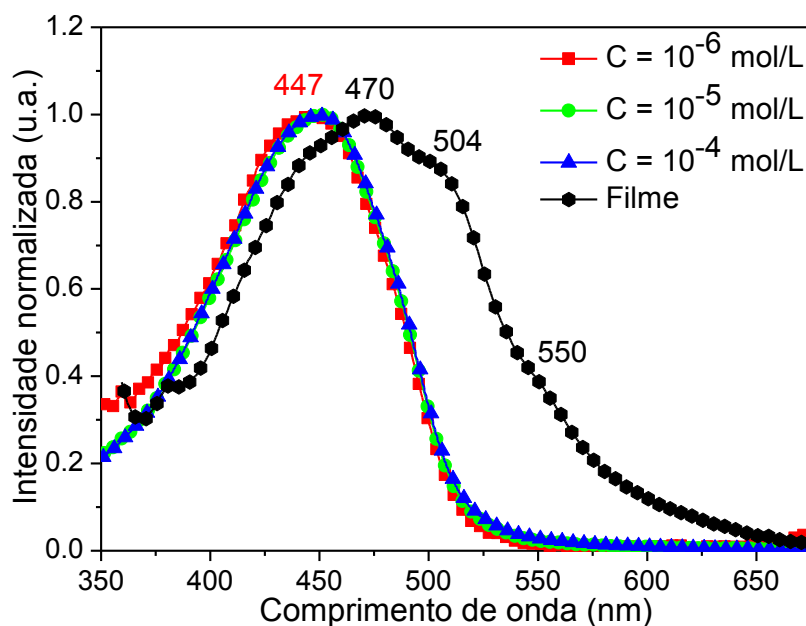


Figura 3.13: Espectros de absorção LaPPS 45 em solução com diferentes concentrações e em filme.

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos a partir das soluções desde a diluída (concentração 10^{-6} mol/L) até a mais concentrada possível ($C = 10^{-3}$ mol/L), sem extrapolar o valor de intensidade máxima do equipamento. Estes espectros foram obtidos para um comprimento de onda de excitação de 450 nm.

Nos espectros apresentados na Figura 3.14, a mesma tendência observada anteriormente se repetiu, observando-se um deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração. Verificou-se um comportamento semelhante entre as soluções diluídas ($C = 10^{-6}$ mol/L e $C = 10^{-5}$ mol/L) com pico máximo de emissão em $\lambda_{\text{max}} = 512$ nm e ombro em $\lambda = 547$ nm. No espectro de concentração 10^{-4} mol/L ocorreu uma inversão entre o pico máximo e o ombro em relação ao espectro das soluções mais diluídas com $\lambda_{\text{max}} = 547$ nm. Para a solução mais concentrada apenas um pico em 569 nm foi encontrado, que é o mesmo pico máximo para o filme, porém neste pode ser visto adicionalmente um ombro em 600 nm.

O primeiro pico nas soluções diluídas, em 512 nm, foi atribuído à transição 0-0 e o pico em 547 nm à transição 0-1, que são transições vibrônicas e referem-se à molécula isolada. A diminuição de intensidade da banda 0-0 com o aumento da concentração foi atribuída ao efeito de filtro

interno (reabsorção). Na solução mais concentrada e no filme não há emissão da molécula isolada, mas apenas dos agregados, repetindo o padrão encontrado anteriormente para os polímeros contendo tiofeno e bitiofeno.

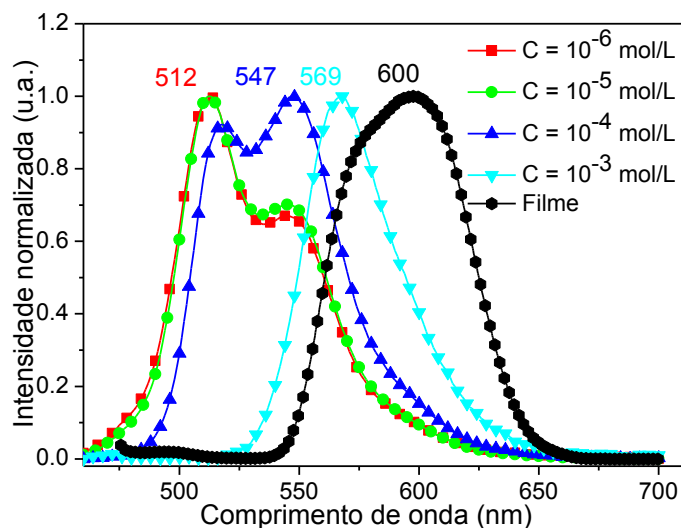


Figura 3.14: Espectros de fluorescência do LaPPS 45 em solução com diferentes concentrações e em filme.

A Figura 3.15 apresenta os espectros de excitação e absorção da solução de concentração 10^{-6} mol/L, monitorados a 512 nm (pico máximo da emissão) e 547 nm (ombro). O perfil destes espectros é semelhante indicando que existe uma única espécie responsável pela absorção, no caso de solução diluída deve ser a molécula isolada.

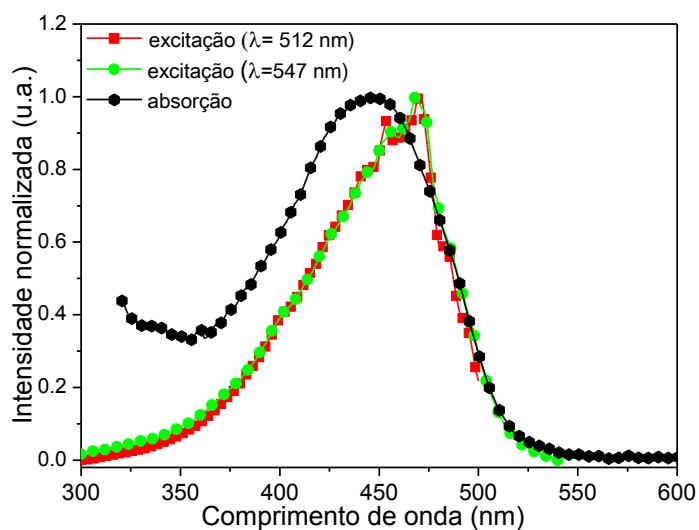


Figura 3.15: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 45 em solução diluída ($C = 10^{-6}$ mol/L).

A Figura 3.16 apresenta os espectros de excitação do filme monitorados a 600 nm (pico máximo da emissão) e 560 nm (ombro). O perfil dos espectros de absorção e de excitação não é semelhante, indicando que existe mais de uma espécie responsável pela absorção no estado fundamental, ou seja, além da molécula isolada existem os agregados. Provavelmente esteja também ocorrendo a formação de excímeros, pois no espectro de emissão não aparece a fluorescência do cromóforo isolado. Esta observação indica a ocorrência de processos de transferência de energia das espécies isoladas para as agregadas, então estas moléculas devem estar agregando no estado excitado (excímero) e decaindo da mesma forma que o agregado formado no estado fundamental.

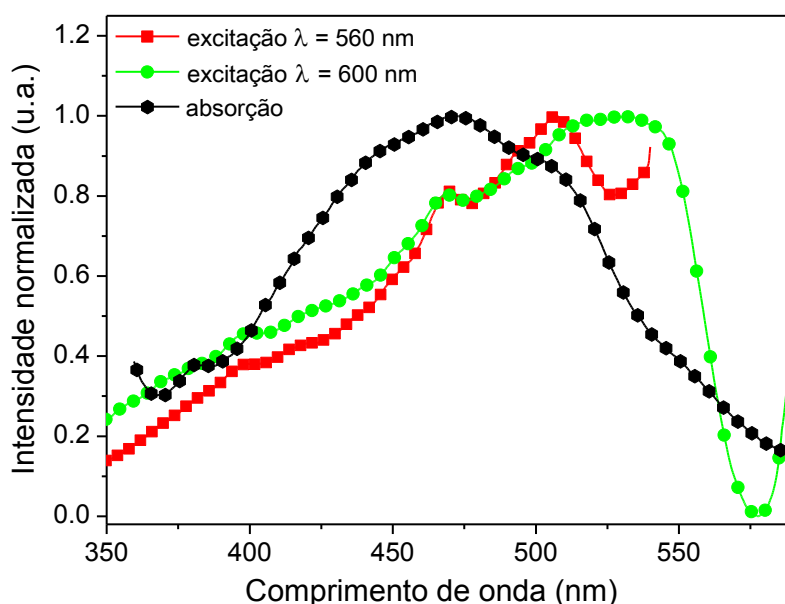


Figura 3.16: Espectros de excitação e absorção do LaPPS 45 em filme.

3.3.4 - Efeito da inserção do tiofeno nas propriedades fotofísicas

O principal efeito da inserção de tiofeno na cadeia principal dos polímeros é o deslocamento para o vermelho na absorção e na emissão. Isto pode ser observado nos espectros de absorção e emissão em filme que estão apresentados na Figura 3.17. As absorções dos LaPPS 43 e 45, comparadas com a do LaPPS 23, são mais alargadas e se estendem até 600 nm e 650 nm respectivamente, fato interessante para a aplicação em célula fotovoltaica, pois

absorção em regiões de menor energia resultam em desempenho melhor da célula.

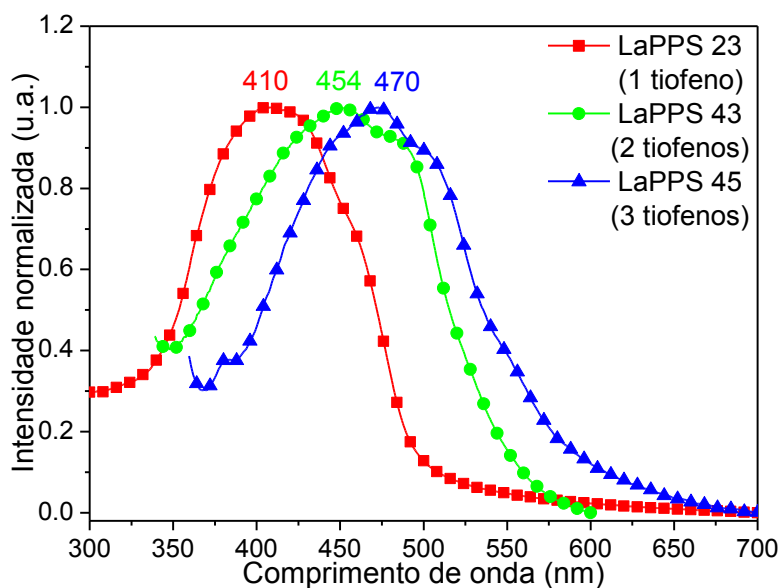


Figura 3.17: Espectros de absorção LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 em filme.

Os espectros de emissão, Figura 3.18, mostram que o deslocamento batocromico (em direção ao vermelho) foi mais pronunciado entre o LaPPS 23 e o LaPPS 43 (deslocamento de 71 nm) do que entre o LaPPS 43 e LaPPS 45 (deslocamento de 32 nm).

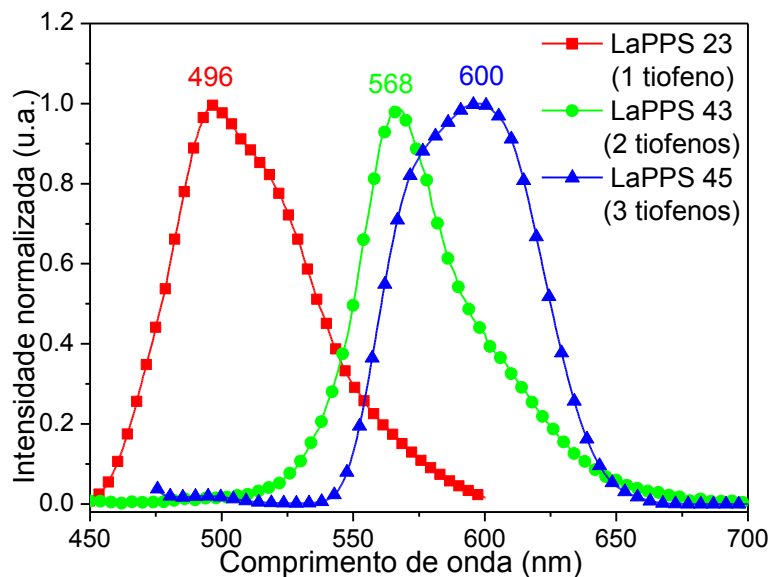


Figura 3.18: Espectros de fluorescência LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 em filme.

Este deslocamento para o vermelho já era esperado devido ao aumento da conjugação pela inserção de um grupo rígido, planarizando o polímero e

levando a diminuição do GAP, ou devido às fortes interações π - π entre os grupamentos tiofenos [7,8,9]. Será considerado neste trabalho que apesar do LaPPS 45 possuir uma massa molar baixa, o número de unidades repetitivas foi suficiente para atingir o comprimento de conjugação efetivo (comprimento de conjugação real responsável pela absorção).

A energia de GAP de um polímero conjugado pode ser influenciada por diversos fatores. De acordo com dados de literatura [10], existem cinco fatores que determinam a energia do GAP, como indicado na equação a seguir:

$$E_g = E^{\lambda r} + E^{\theta} + E^{Res} + E^{Sub} + E^{int} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Onde: $E^{\lambda r}$ – energia relacionada ao grau de comprimento da ligação alternada, E^{θ} - energia relacionada ao desvio da planaridade, E^{Res} – energia relacionada com a ressonância do anel, E^{Sub} – efeito indutivo ou mesomérico, E^{int} – acoplamento intercadeia ou intramolecular no estado sólido.

A energia relacionada ao grau de comprimento da ligação alternada (E^{λ}) foi considerada constante, pois as estruturas são as mesmas. A energia relacionada ao efeito indutivo ou mesomérico (E^{Sub}) refere-se a grupos substituintes a cadeia principal, o que não ocorre nas estruturas apresentadas, Pelo exposto estes dois fatores poderão ser descartados pois não são responsáveis pela mudança de GAP entre os polímeros apresentados.

No caso presente, serão considerados como variáveis que influenciam a energia do GAP: a planaridade, a energia relacionada à ressonância do anel e a energia relacionada ao acoplamento intercadeia ou intramolecular.

Para verificar o efeito da planaridade dos polímeros com a inserção do grupo tiofeno, foram feitos cálculos teóricos (programa Gaussian), nos quais foram obtidas as estruturas otimizadas dos tetrâmeros, apresentadas na Figura 3.19.

A planaridade pode ser inferida através dos ângulos diédricos, ângulo medido entre os planos formados pelas ligações de anéis aromáticos subsequentes. O polímero seria considerado planar se o ângulo fosse 0° ou próximo a esse valor. Como pode ser visto na Tabela 3.2, os resultados mostraram que há uma tendência de diminuição do ângulo diédrico com a

inserção dos grupos tiofeno. Isto não ocorre de forma acentuada e a diferença entre os ângulos de no máximo 3° não reflete um ordenamento que possa ser considerado, pois estaria dentro da ordem de grandeza do erro associado ao método. Em vista deste resultado, resta considerar as interações π - π^* dos grupos tiofenos, e o aumento da contribuição da forma quinoide destes, como responsáveis pela redução do GAP. A possibilidade de um aumento de planarização com a inserção dos grupos tiofeno não deve ser totalmente descartada, pois o cálculo teórico não leva em conta à interação intercadeia (empilhamento ou empacotamento molecular) e se isto ocorrer as cadeias podem planarizar.

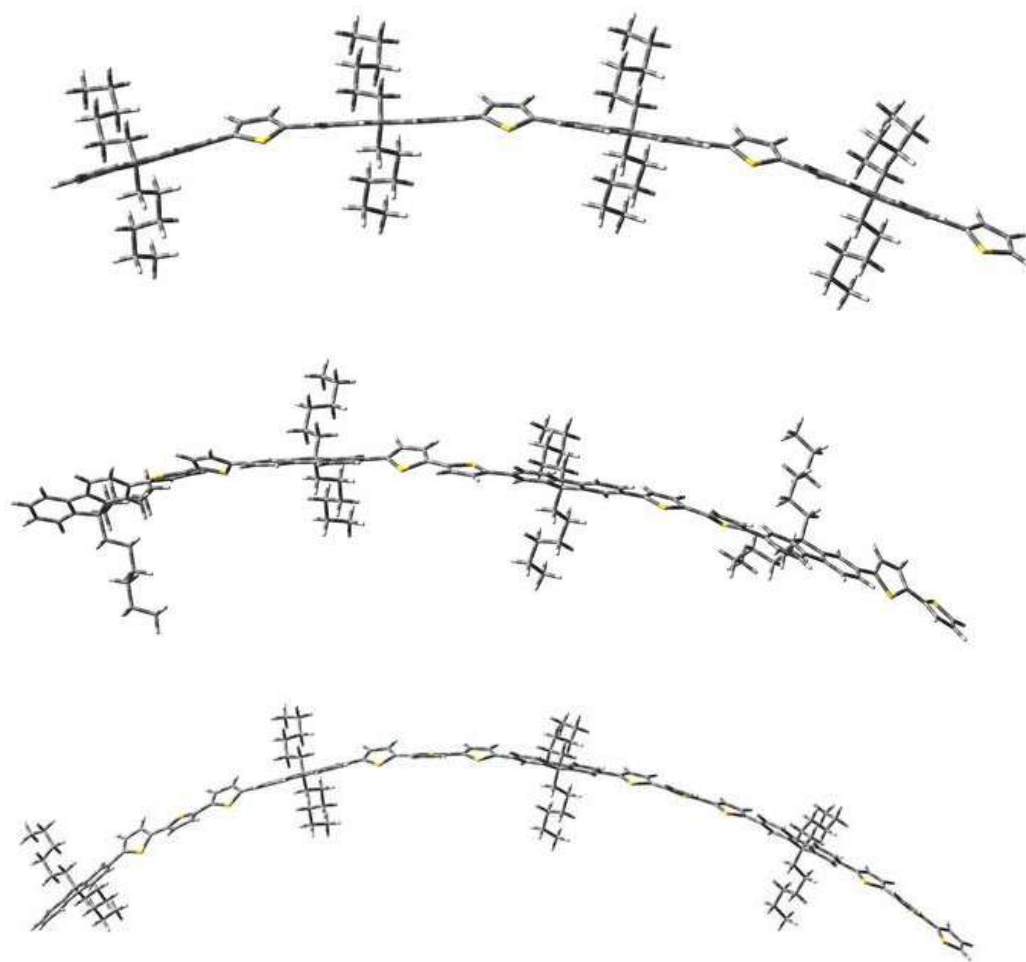


Figura 3.19: Estruturas otimizadas do LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45 (tetrâmeros).

Tabela 3.2: Valores de ângulos diédricos entre anéis tiofeno-fluoreno.

	Ângulo médio (θ)
LaPPS 23 (1 tiofeno)	28°
LaPPS 43 (2 tiofeno)	24°
LaPPS 45 (3 tiofeno)	25°

Os valores de GAP ótico confirma a tendência de diminuição do seu valor com o aumento de unidades de tiofeno por mero do polímero. Estes valores foram obtidos através da equação 3.8, utilizando o valor de maior comprimento de onda no qual foi detectada atividade de absorção molecular (retirado do espectro de absorção em filme) [11]. O resultado está apresentado na Tabela 3.3.

$$E_g = \frac{1242}{\lambda_0} \quad \text{eq. 3.8}$$

Onde: λ_0 – maior comprimento de onda no espectro de absorção.

Pode-se observar que o comportamento foi similar ao visto nos espectros de emissão, o efeito de diminuição do GAP é maior quando se adiciona o segundo tiofeno na cadeia (diferença de 3,5 eV entre o GAP do LaPPS 23 e do LaPPS 43) e já não é tão pronunciado com a adição do terceiro tiofeno (diferença de 1,5 eV entre o GAP do LaPPS 43 e do LaPPS 45). Comparando-se o LaPPS 23 com o homopolímero poli(9,9'-dihexilfluoreno) pode-se observar o efeito de abaixamento do GAP mais pronunciado, o polifluoreno possui gap ótico entre 2,95 e 3,10 eV [12, 13] e o LaPPS 23 tem GAP de 2,55 eV.

A técnica eletroquímica de voltametria cíclica foi utilizada para estimar as energias dos orbitais de fronteira. As curvas correspondentes as amostras de LaPPS 23, 43 e 45 estão mostradas na Figura 3.20, no qual são apresentados apenas os potenciais de oxidação. Por não poder garantir a total ausência de oxigênio e água, os potenciais de redução não foram obtidos devido à baixa confiabilidade nos resultados. A opção encontrada para estimar o nível energético do orbital LUMO foi a utilização de um método consolidado em literatura, o qual utiliza o valor de GAP óptico para este fim [11,14,15,16].

Com as equações indicadas abaixo foi possível obter os valores de energia do HOMO a partir do potencial de oxidação (E^{ox}) e os valores de energia do LUMO utilizando-se o valor de energia do GAP óptico, como indicado nas referências [11,14,15,16]:

$$\begin{aligned} HOMO &= -(4,4 + E^{ox}) \\ LUMO &= HOMO + E_g^{opt} \end{aligned} \quad \text{eq. 3.9}$$

Onde: E^{ox} – início da curva de oxidação, E_g^{opt} – GAP óptico.

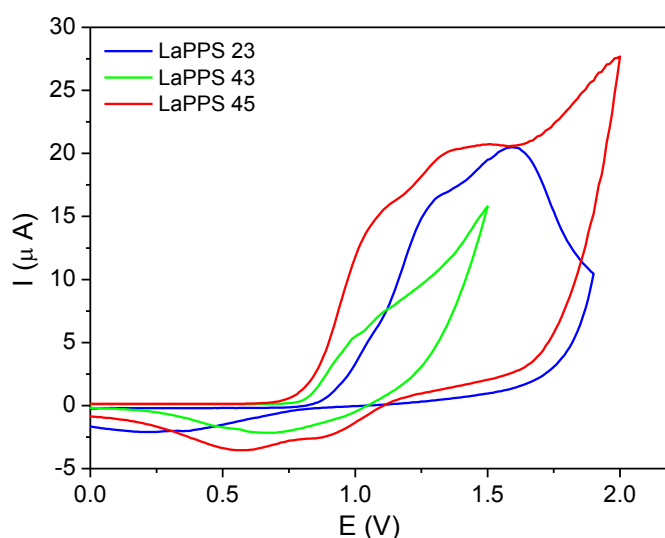


Figura 3.20: Curvas de voltametria cíclica para o LaPPS 23, LaPPS 43 e LaPPS 45.

Os resultados obtidos de GAP óptico e dos orbitais de fronteira para os polímeros estão apresentados na Tabela 3.3.

A inserção do grupo tiofeno acarreta em uma diminuição do GAP através do abaixamento do LUMO, pois como pode ser visto o orbital HOMO é praticamente constante.

Tabela 3.3: Valores dos orbitais de fronteira e GAP óptico

	GAP ^{op} (eV)	λ_0 (nm)	E^{ox} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
LaPPS 23 (1 tiofeno)	2,55	486	0,9	- 5,3	- 2,75
LaPPS 43 (1 tiofeno)	2,20	563	0,8	- 5,2	- 3,00
LaPPS 45 (1 tiofeno)	2,05	604	0,8	- 5,2	- 3,15

3.4 – Conclusões

O comportamento fotofísico de cada polímero foi investigado de forma individual e pode ser verificado que o comportamento foi semelhante, apresentando a formação de espécies agregadas no estado fundamental, sendo também possível a formação de excímeros.

A inserção dos grupos tiofeno deslocou a absorção e a emissão em direção ao vermelho (efeito batocrômico) devido à redução do GAP. Esta redução ocorre principalmente devido às interações inter e intracadeia (π - π^*) e devido à contribuição da forma de ressonância quinoide.

O nível energético HOMO praticamente não foi alterado pela inserção de tiofeno, pois é influenciado primariamente pela presença do fluoreno. Já o nível energético LUMO apresentou um decréscimo progressivo à medida que o grupo tiofeno foi adicionado, levando o polímero com maior quantidade de tiofeno a apresentar o menor GAP.

Do ponto de vista fotofísico, o LaPPS 45 poderá apresentar os melhores resultados quando aplicado como camada ativa de uma célula fotovoltaica, por ter o menor GAP e sua absorção alargada atingindo comprimentos de onda de até 600 nm.

Referências Bibliográficas

- 1 - BIRKS, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, 1970.
- 2 - VALEUR, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011.
- 3 - WARDLE, B., *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- 4 - POPE, M. and SWENBERG, C. E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, 1999.
- 5 - ALLEN, N. S., *Photochemistry and photophysics of polymer materials*, John Wiley & Sons Ltd, 2010.
- 6 - AGUIAR, M., FUGIHARA, M. C., HÜMMELGEN, I. A., PÉRES, L. O., GARCIA, J. R., GRUBER, J., AKCELRUD, L., *Journal of Luminescence*, 96, 219–225, 2002.
- 7 - DURBAN, M. M., KAZARINOFF, P. D. and LUSCOMBE, C. K., *Macromolecules*, 43, 6348–6352, 2010.
- 8 - PIYAKULAWAT, P., KEAWPRAJAK, A., JIRAMITMONGKON, K., HANUSCH, M., WLOSNEWSKI, J., ASAWAPIRON, U., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2167–2172, 2011.
- 9 - QIU, R., SONG, L., ZHANG, D., MO, Y., BREWER, E. and HUANG, X., *International Journal of Photoenergy*, Volume 2008, 1-5, 2007.
- 10 - RONCALI, J., *Chem. Rev.*, 97, 173–205, 1997.
- 11 - PROMARAK, V., PUNKVUANG, A., MEUNMAT, D., SUDYOADSUK, T., SAENGSIWAN, S. and KEAWIN, T., *Tetrahedron Letters*, 48, 919–923, 2007.
- 12 - ASSAKA, A. M., RODRIGUES, P. C., DE OLIVEIRA, A. R. M., DING, L., HU, B., KARASZ, F. E., AKCELRUD, L., *Polymer*, 45, 7071–7081, 2004.
- 13 - DE CUENDIAS, A., URIEN, M., LECOMMANDOUX, S., WANTZ, G., CLOUTET, E., CRAMAIL, H., *Organic Electronics*, 7, 576–585, 2006.
- 14 - ZHAO, B., LIU, D., PENG, L., LI, H., SHEN, P., XIANG, N., LIU, Y., TA, S., *European Polymer Journal*, 45, 2079–2086, 2009.
- 15 - PAL, B., YEN, W.-C., YANG J.-S. and SU, W.-F., *Macromolecules*, 40, 8189 – 8194, 2007.

16 - CHARAS, A., MORGADO, J., MARTINHO, J. M. G., ALACÁCER, L., LIM, S. F., FRIEND, R. H., CACIALLI, F., *Polymer*, 44,1843–1850, 2003.

CAPÍTULO 4: PROPIEDADES FOTOVOLTAICAS

4.1 – Introdução

No Capítulo 1 foi apresentado o princípio de funcionamento de uma célula, independente da sua configuração (bicamada ou dispersa) e também foram apresentados os principais fatores que afetam a eficiência de uma célula.

Neste momento, cada fator será discutido, pois o entendimento dos processos de conversão contribui na formulação de uma estratégia de melhoria da célula, ou seja, minimizar os processos de perda na célula, obtendo-se uma célula com eficiência melhor. Apesar deste trabalho não ser de otimização de uma célula solar, somente com o conhecimento dos fatores que afetam diretamente a sua eficiência será possível atingir o objetivo de correlacionar os resultados obtidos com a diferença na estrutura do polímero.

A Figura 4.1 representa os processos de conversão que ocorrem em uma célula fotovoltaica a partir da absorção de fótons até a coleta de cargas pelos eletrodos e os principais fatores que levam a diminuição da eficiência final da célula [1,2].

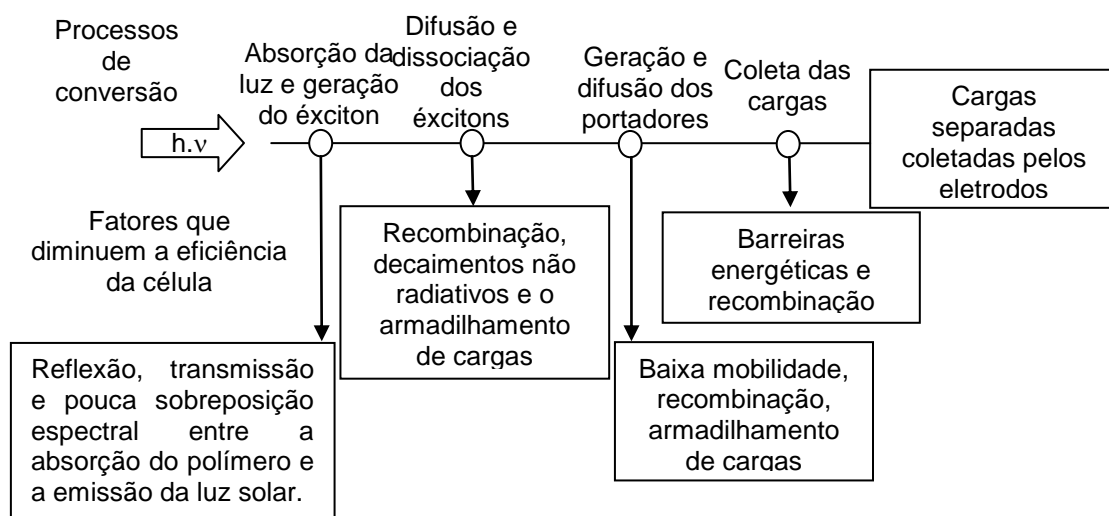


Figura 4.1: Representação dos processos de conversão e de perda em uma célula fotovoltaica. [1,2]

4.1.1 - Absorção do fóton e geração do éxciton

A absorção é a primeira etapa da conversão fotovoltaica e como vimos anteriormente (item 1.3) é necessária uma boa sobreposição entre o espectro de absorção do polímero e a emissão da luz solar, ou seja, a energia do GAP deveria ser o mais próximo possível da energia do fóton incidente. Como o maior fluxo de fótons está entre 600 e 1000 nm (1,3 a 2,0 eV) na superfície terrestre, a sobreposição desejável ocorre nos chamados polímeros de baixo

GAP. As células fabricadas com a utilização de polímeros com grande GAP já possuem um comprometimento final na sua eficiência, pois irão absorver em uma região do espectro solar com menor fluxo de fótons [3,4,5]. A absorção depende da espessura do polímero e ainda pode ocorrer reflexão da luz pelo eletrodo metálico, diminuindo a quantidade de fótons absorvida [1,2,4].

4.1.2 - Difusão e dissociação dos éxcitons

Os éxcitons são dissociados na interface doador-aceptor, portanto os éxcitons gerados ao longo da espessura do doador precisam difundir até alcançar a interface para que a dissociação ocorra. Os éxcitons difundem-se através de transferência de energia intracadeia ou intercadeia (“hopping”) ao mesmo tempo o éxciton pode decair radiativamente (recombinação) ou não radiativamente até o estado fundamental, geralmente em escala de tempo na ordem de pico segundos a nano segundos. Alguns éxcitons podem cair em armadilhas (“trapeados”) por causa de impurezas ou defeitos estruturais como grandes torções na cadeia ou mesmo a formação de carbonila (através de oxidação). Todas estas formas de decaimentos contribuem para a perda do éxciton, diminuindo a eficiência da célula [6].

A distância média que um éxciton pode difundir para a maioria dos materiais orgânicos conjugados é em torno de 5 a 20 nm. Para o PPV este valor é em torno de 10 nm. O desejável é que o éxciton difunda até a interface doador-aceptor, onde as cargas serão dissociadas, por um caminho com a menor perda de éxcitons possível. Esta perda de éxciton é minimizada pela ordenação do material e por uma separação de fase interpenetrante e bicontínua entre a fase doadora de elétrons (polímero) e a fase aceptora de elétrons.

A dissociação das cargas ocorre devido à diferença de energia entre o LUMO do doador e do aceptor, ou seja, o éxciton que estava no LUMO do doador vai para o LUMO do aceptor como um elétron livre e o buraco fica no HOMO do doador, como apresentado na Figura 4.2.

A taxa de recombinação de cargas é na maioria das vezes mais lenta que a taxa de separação de cargas, na recombinação o tempo típico é nano (10^{-9}) segundos e na separação cargas fento (10^{-15}) segundos [1,2,3,7].

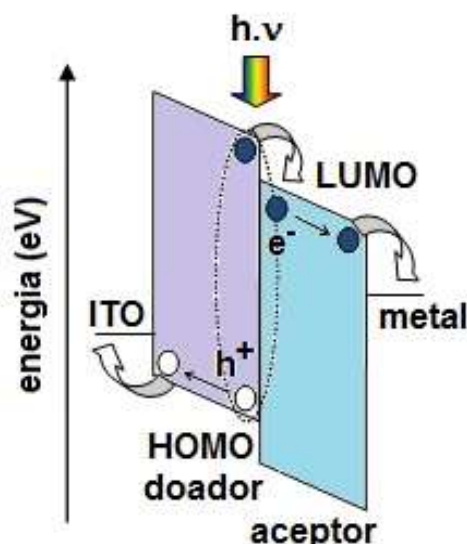


Figura 4.2: Representação da dissociação dos excitons na interface doador-aceptor [8].

4.1.3 - Geração e difusão dos portadores de carga

As cargas separadas (elétron e buraco) difundem na direção dos eletrodos, os buracos na direção do eletrodo com maior função trabalho e os elétrons na direção do eletrodo com menor função trabalho, como pode ser observado na Figura 4.2. Esta diferença entre a função trabalho dos eletrodos gera a força motriz para a difusão das cargas, chamado de diferença de potencial químico, ou seja, as partículas tendem a se deslocar na direção onde a densidade é menor.

A difusão tanto de buracos quanto de elétrons não é muito rápida em sistemas orgânicos devido à pobre morfologia, se o doador e o aceitador fossem perfeitamente bicontínuos e todos os orbitais HOMO e LUMO estivessem alinhados e sobrepostos entre si em ambas as fases, os portadores poderiam difundir mais rapidamente. Acredita-se que a difusão dominante em sistemas orgânicos seja através de “hopping”, e diminuir as perdas dos portadores de carga é a chave para obtenção de bons resultados fotovoltaicos [1,2,3].

4.1.4 - Coleta das cargas pelos eletrodos

Existe um grande número de estudos focando a dependência da voltagem de circuito aberto (V_{oc}) com a mudança do nível energético do HOMO e LUMO, porém o mecanismo de coleta dos portadores de carga pelos eletrodos não são tão estudados e ainda não são bem conhecidos. Acredita-se que a perda na coleta dos portadores de cargas é também um fator relevante

no resultado final de eficiência das células [1,2,3]. Outro fator que pode afetar a eficiência das células é o acúmulo de cargas, que pode ser decorrente da diferença de mobilidade entre buracos e elétrons. Por exemplo, foi reportado que o PCBM puro apresenta mobilidade de elétrons superior a $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ enquanto que a mobilidade de buracos do MDMO-PPV (doador polimérico) é de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. O valor de mobilidade aumenta quando misturado ao PCBM (blenda) porém não atinge a mesma ordem de grandeza da mobilidade de elétrons [7] .

4.1.5 - Caracterização da Célula Solar

A partir da curva de densidade de corrente *versus* tensão (J-V), Figura 4.3, são determinados os parâmetros que caracterizam uma célula solar como: tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), fator de preenchimento (FF), eficiência quântica externa (IPCE) e eficiência conversão de potência (η).

A figura 4.3 mostra uma curva J-V característica para uma célula no escuro (em azul) e sob iluminação (em vermelho). Na curva sob iluminação estão representados a tensão de circuito aberto (V_{oc}) – interseção com abscissa, a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) – interseção com a ordenada, o quadrado em verde representa o fator de preenchimento (FF) [8].

A curva no escuro apresenta o comportamento de um diodo retificador, esta característica decorre da diferença de função trabalho entre os eletrodos favorecendo o fluxo de elétrons do eletrodo de baixa função trabalho para o eletrodo de alta função trabalho, ou seja, no sentido da tensão direta [9].

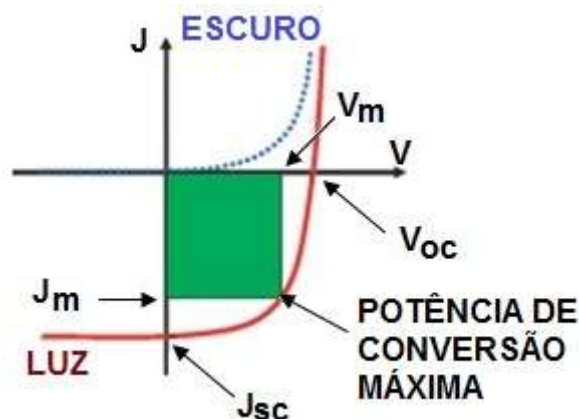


Figura 4.3: Curva característica J-V sob iluminação [3,8].

Através da curva sob iluminação é possível calcular alguns parâmetros importantes para célula solar, como o fator de preenchimento (FF) e a eficiência na conversão de potência (η).

A intensidade da luz utilizada foi padronizada em 100 mW/cm^2 com um espectro de distribuição de intensidade sob um ângulo de incidência de $48,2^\circ$ na superfície da Terra, chamado de espectro AM 1.5 [7,10], já discutido no item 1.4.

- Fator de Preenchimento (FF):

O fator de preenchimento (FF) é a quantidade máxima de energia elétrica extraída da célula, obtido através do valor de potência máxima de conversão da célula, sendo calculado através da equação 4.1 [7,8]:

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Eq.4.1}$$

Onde: J = densidade de corrente (mA/cm^2) e V = tensão (V).

Um dispositivo ideal tem uma curva J-V retangular, obtendo-se um FF de aproximadamente 1.

- Eficiência na Conversão de Potência – (PCE ou η):

A potência elétrica extraída ou eficiência na conversão de potência de uma célula solar é a propriedade que define a eficiência da célula. O maior valor de eficiência obtido até o momento foi de 7,4%, para células solares em BHJ com polímero como camada ativa.

O cálculo da eficiência na conversão de potência pode ser feito através da equação 4.2 apresentada abaixo. Como pode ser observado, valores altos de FF, V_{oc} e J_{sc} elevam o valor da eficiência.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot (V_{oc} \cdot J_{sc})}{P_{in}} \quad \text{Eq.4.2}$$

Onde: P_{out} = máxima potência de saída (W/m^2), P_{in} = potência da luz incidente (W/m^2).

- Eficiência de Conversão de Fóton Incidente (IPCE):

A resposta espectral, ou espectro dinâmico, é obtido pela medida da resposta elétrica sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda. Esta resposta nos fornece a eficiência quântica externa (EQE), também chamada de eficiência de conversão de fóton incidente (IPCE), e pode ser obtida através da equação 4.3 apresentada abaixo [3]:

$$IPCE (\%) = 1240 \cdot \frac{J_{sc}}{\lambda \cdot I_0} \quad \text{Eq.5.3}$$

Onde: J = densidade de corrente (mA/cm^2), λ = comprimento de onda (nm), I_0 = intensidade da luz incidente (W/m^2).

- Resistência em Série e em Paralelo:

O comportamento elétrico de um dispositivo pode ser expresso por um circuito equivalente à célula solar, apresentado na Figura 4.4, no qual está expressa a corrente de curto circuito, a corrente obtida na célula sem a iluminação (no escuro) e as resistências em série (R_s) e em paralelo (R_{sh}).

A resistência em série representa as perdas associadas à recombinação de cargas, valor alto de R_s reduz o valor da corrente de curto circuito (J_{sc}) e do FF. A resistência em paralelo está associada à mobilidade das cargas (normalmente esta perda se dá em forma de calor), valor baixo de R_{sh} reduz o valor da voltagem de circuito aberto (V_{oc}) e do FF [2,11,12].

A resistência em série também pode estar associada à barreira nos eletrodos, porém as causas deste comportamento ainda estão sob investigação. Entende-se que estas perdas devem envolver o acúmulo de cargas [2,11].

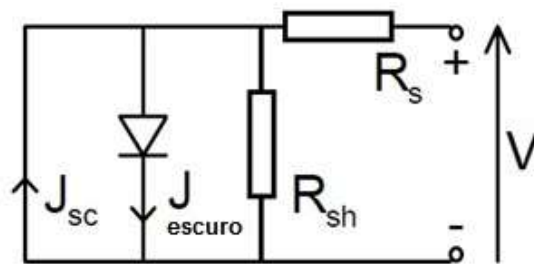


Figura 4.4: Circuito elétrico equivalente incluindo resistência em série e em paralelo [2].

As perdas de potência são minimizadas quando a célula possui um comportamento próximo ao ideal. Isto ocorre se a resistência em série for zero ($R_S = 0$) e a resistência em paralelo tender ao infinito ($R_{SH} \rightarrow \infty$), formando um $FF = 1$ (forma mais quadrada da curva J-V), como pode ser observado na Figura 4.5 [2].

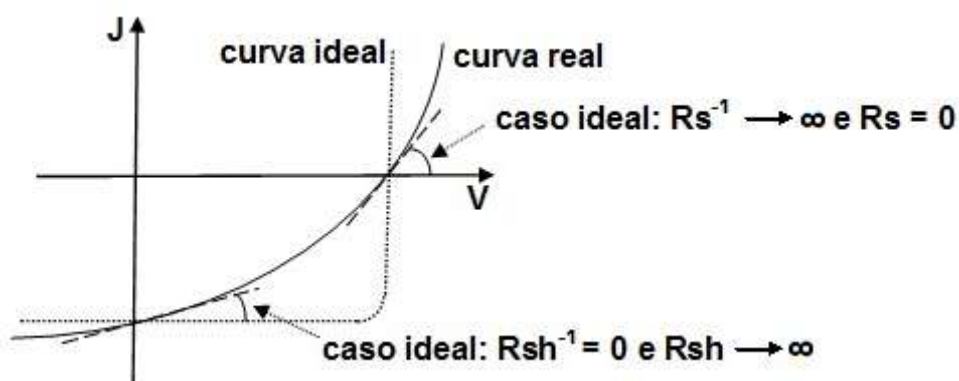


Figura 4.5: curva J-V ideal e real, levando em consideração a inclinação da curva nos pontos $V=0$ e $V=V_{oc}$ [2].

4.1.6 - Célula bicamada e blenda dispersa

Já foi visto no item 1.4.1 que uma célula solar pode ter a mesma configuração de um dispositivo emissor de luz, no qual o polímero fica depositado entre os eletrodos.

Um dos eletrodos condutores utilizados deve ser transparente à luz. O mais utilizado é vidro ou plástico coberto por ITO (óxido de estanho e índio) ou por FTO (óxido de estanho e flúor).

Uma camada transportadora pode ser adicionada para reduzir a probabilidade de curto circuito e também facilitar a injeção de buracos. O mais utilizado para este fim é o PEDOT:PSS – poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(estireno-sulfônico) - na forma ácida em solução aquosa.

O polímero pode ser depositado a partir de uma solução ou por técnicas de deposição a vácuo (quando molécula pequena). No caso dos polímeros a formação dos filmes é na sua maioria feita por centrifugação (“spin-coated”) do substrato após o gotejamento da solução polimérica.

O aceptor (fulereno) é evaporado sobre a camada polimérica quando a célula for bicamada. Na blenda dispersa o aceptor é misturado ao polímero em

solução e depositado por centrifugação da mesma forma que para o polímero puro em solução.

Após a deposição da camada ativa, finalmente o outro eletrodo é evaporado, normalmente trata-se de um metal de menor função trabalho (comparado ao ITO ou FTO) tal como alumínio [7].

Como aceptor para bicamada os fulerenos C_{60} e C_{70} são os mais utilizados para célula bicamada. Como pode ser observado na Figura 4.6, o C_{60} possui forma esférica tipo uma gaiola, contendo 12 anéis de 5 lados, cada anel ligado a outros 5 anéis hexagonais (benzeno) formando um icosaédro (estrutura com 20 faces) [13]. A vantagem do uso de fulerenos como aceptores é devido à dissociação ocorrer de forma rápida (fento segundos), por exibirem alta mobilidade de cargas e poderem acomodar até 6 elétrons ao mesmo tempo [10].

Nas células em blenda dispersa (BHJ) os aceptores mais utilizados são os derivados solúveis do C_{60} e do C_{70} , o $PC_{60}BM$ (6,6-fenil- C_{61} - metil éster ácido butírico) e o $PC_{70}BM$ – 6,6-fenil- C_{71} - metil éster ácido butírico que além das vantagens já citadas acima, mostram uma boa separação de fase [10].

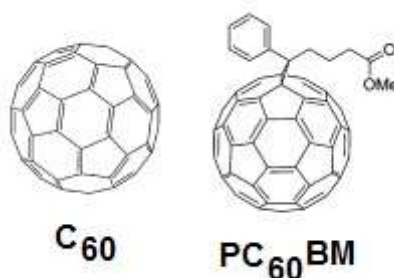


Figura 4.6: Estrutura dos aceptores utilizados em célula bicamada, C_{60} e $PC_{60}BM$ [10].

4.1.7 - Interface nas células em bicamada

Dispositivos em bicamada podem ser eficientes na fotoconversão. Estas células possuem camada ativa formada por heterojunção entre uma camada de polímero doador depositado por centrifugação (“spin-coated”) e C_{60} sublimado por cima. A dissociação dos éxcitons ocorre na interface dos materiais devido à diferença de valores de eletroafinidade [3].

Os excitons gerados precisam chegar até a interface para dissociar antes de se recombinarem, e após a dissociação os portadores de carga precisam chegar até os eletrodos sem recombinarem ou serem armadilhados. Isto restringe a espessura da camada polimérica devido ao comprimento de difusão dos excitons ser de aproximadamente 20 nm e a mobilidade dos portadores de cargas ser baixa [14].

Como pode ser visto na Figura 4.7, os excitons criados na Figura 4.7a (círculo tracejado) devem caminhar uma distância muito grande, e se esta distância for maior que o comprimento de difusão dos excitons, ocorre uma diminuição na eficiência da célula devido às perdas na dissociação. A Figura 4.7b mostra que a morfologia diferente da anterior facilita a dissociação através de um aumento da área de interface doador-aceptor e consequentemente diminuem-se as perdas dos excitons, aumentando a eficiência da célula. Outra vantagem de uma superfície mais rugosa é o aumento da espessura do polímero, obtendo-se um aumento na absorção comparando-se com o filme planar [15].

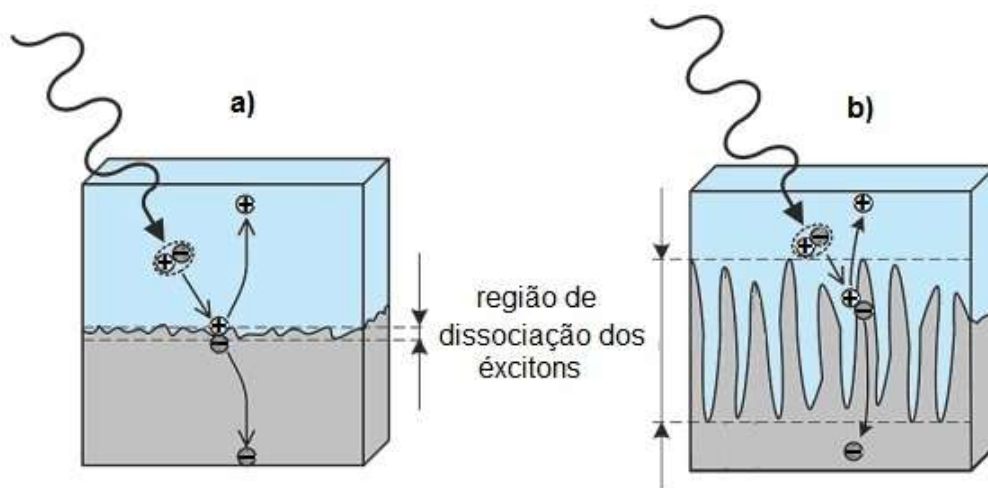


Figura 4.7: Representação da estrutura de uma célula em bicamada com superfície a) planar e b) rugosa [15].

Segundo A. Geiser [16], o desempenho de uma célula solar tipo heterojunção é fortemente dependente da morfologia do doador e do acceptor na camada ativa, apresentando resultados melhores para a célula em bicamada ($\eta = 2,6\%$) comparada com a célula em blenda dispersa ($\eta = 2,2\%$)

após tratamento térmico. No trabalho de Geiser foi utilizado o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e fulereno (C_{60}) como camada ativa.

Outro trabalho apresentando por D. Kekuda [17] também enfatiza a importância da morfologia nas células em bicamada utilizando P3HT e C_{70} , porém a mudança de morfologia não foi através de tratamento térmico, mas pelo efeito do solvente com alto ponto de ebulição (controle da evaporação na formação do filme), modificando a morfologia na camada ativa. A célula mais rugosa obteve um resultado de eficiência 3 vezes melhor que a célula com camada ativa mais planar, devido ao aumento da interface e melhoria nas propriedades de transporte.

Como pode ser visto acima, as células solares em bicamada com alto desempenho precisam de um controle na morfologia da camada ativa para aumentar ao máximo a interface com o acceptor. Isto pode ser feito através do tratamento térmico do polímero ou com a utilização de solvente de alto ponto de ebulição [3].

Nas células em blenda dispersa (BHJ) a mistura do polímero com o acceptor, ambos em solução, é depositada sobre o substrato por centrifugação. Após a evaporação do solvente ocorre a formação do filme.

A morfologia do filme também é um fator importante que pode explicar o resultado de desempenho fotovoltaico encontrado em uma célula BHJ. O trabalho apresentado por Gilles Dennler [18] mostra o efeito do tratamento térmico na morfologia das células em blenda dispersa. Neste trabalho o polímero utilizado foi o P3HT e o acceptor foi o PCBM.

Como pode ser visto na Figura 4.8, o PCBM tem a tendência de formação de clusters nos filmes e o tratamento térmico induz a formação de regiões cristalinas no polímero (fase organizada). O ideal para uma célula em blenda dispersa é a separação de fase de forma bicontínua e interpenetrante, a fim de gerar uma grande área interfacial (dissociação dos éxcitons) e promover um caminho de percolação das cargas até os eletrodos.

A espessura da camada ativa também influencia o desempenho fotovoltaico das células em blenda dispersa, pois existem dois efeitos competindo entre si quando ocorre o aumento da espessura: o IPCE aumenta devido a uma maior quantidade de fótons absorvidas pelo filme, porém o η diminui devido ao aumento das resistências internas [19].

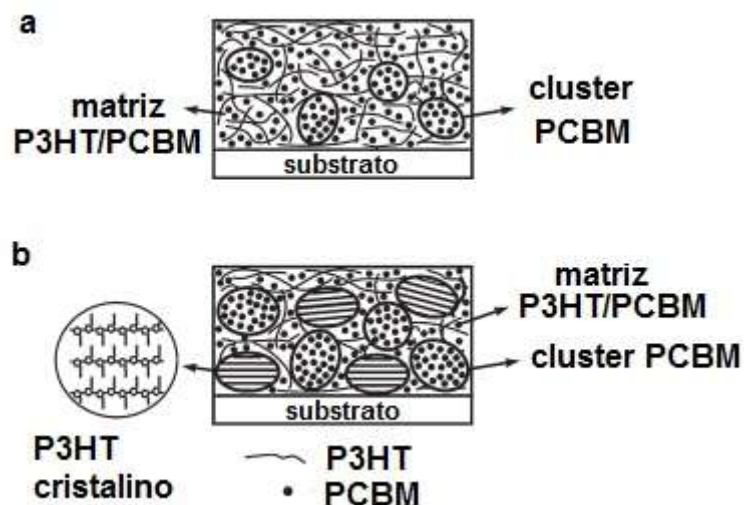


Figura 4.8: Morfologia da blenda P3HT/PCBM: a) filme sem tratamento térmico e b) filme após tratamento térmico – bolinhas:PCBM, linhas: polímeros [18].

4.2 – Experimental

4.2.1 - Materiais

O clorofórmio (Vetec, P.A.) foi tratado de acordo com literatura prévia [20]. O fulereno- C_{60} (SES Research, 99.9%), 6,6-fenil- C_{61} - metil éster ácido butírico - $PC_{60}BM$ (Sigma-Aldrich) e o Poli(etilenodioxitiofeno):poli(estireno-sulfônico)- PEDOT:PSS (H. C. Stark) e (Baytron) foram utilizados como recebido.

4.2.2 - Equipamentos

- Perfilômetro Dektak 3 (DINE- Dep. Física – UFPR): foi utilizado para medir as espessuras nas células em bicamada;
- Perfilômetro Dektak 150 (Grupo de Polímeros Bernard Gross – USP São Carlos): foi utilizado para medir as espessuras nas células em BHJ;
- Shimadzu SPM 9500J3 (Dep. Física – UFPR): foi utilizado na investigação da morfologia dos filmes através de Microscopia de Força Atômica (AFM) no modo dinâmico.
- Os dispositivos em bicamada foram caracterizados óptica e eletricamente (DINE- Dep. Física – UFPR) através de um sistema composto de uma lâmpada de xenônio Oriel® 66902 com potência máxima de 50–500 W, um

monocromador Oriel® 77700 e um picoamperímetro Keithley 6487 como fonte de tensão. A simulação solar foi realizada pela adição de um filtro (Oriel®) na saída da lâmpada de xenônio fornecendo condições AM 1.5, ou seja, equivalente à radiação solar através da atmosfera ao nível do mar, com absorção de oxigênio e nitrogênio, à 48,2° em relação ao zênite terrestre [11,13].

- Os dispositivos em blenda dispersa foram caracterizados óptica e eletricamente (IFSC - USP - São Carlos) As medidas de corrente versus tensão foram realizadas utilizando um eletrômetro da marca Keithley, modelo 2400. O eletrômetro foi conectado a um computador por meio de uma placa GPIB-USB-HS da National Instruments. Todas as medidas foram realizadas com as amostras dentro de um criostato a vácuo e à temperatura ambiente. IPCE - Para esta medida utilizou-se uma lâmpada de Xenônio (450W) e um monocromador da Oriel®, a fotocorrente foi medida utilizando o mesmo eletrometro da medida J-V.

4.2.3 - Procedimentos Experimentais

- célula em bicamada:

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno-sulfônico) na forma ácida (PEDOT:PSS) foi filtrado (0,45 μm) e centrifugado a 6000 rpm, para a formação do filme sobre uma placa de vidro recoberta com óxido de estanho e flúor (FTO, 5-10 Ω) [21], formando um filme com espessura de 40 nm, então foi tratado termicamente a 100 °C por 15 minutos ao ar.

Os filmes dos polímeros foram formados por centrifugação (900 rpm) a partir de uma solução em clorofórmio (de 3 a 5 mg/mL), após a deposição foram tratados termicamente com diferentes temperaturas: 70 °C, 100 °C e 200 °C por 15 minutos em vácuo.

O C₆₀ (30 nm) e o Al (100nm) foram termicamente evaporados à vácuo (6.10^{-6} mbar) e para finalizar os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/polímero/C₆₀/Al, com área ativa de 0,01 até 0,1 cm² receberam um tratamento térmico adicional de 70°C por 15 minutos a vácuo e encapsulado sob atmosfera de nitrogênio.

Cada substrato possui 5 contatos, ou seja, 5 células por substratos, foram feitas 10 amostras, num total de 50 células para cada polímero.

- célula em blenda dispersa:

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno-sulfônico) na forma ácida (PEDOT:PSS) foi depositado em duas etapas por centrifugação: primeira camada 3000 RPM por 1 minuto e a segunda camada: 5000 rpm por 2 minutos para a formação do filme de 30 nm de espessura, sobre uma placa de vidro recoberta com óxido de estanho e índio (ITO, 8 a 12 Ω), então foi tratado termicamente a 120 °C por 10 min. em glovebox (Inertec®), para manter uma atmosfera controlada (N_2) e livre de água e oxigênio.

Para uma célula em blenda dispersa utilizou-se uma solução com concentração de material de 20mg/mL (polímero/clorofórmio), a fim de se obter filmes com espessuras de 200 nm, a deposição a partir desta solução foi feita a 500 RPM por 2 minutos e por 20 segundos a 1000 RPM, após a deposição foram tratados termicamente a 100 °C por 10 min. em vácuo.

O Cálcio (30 nm) e o Al (100nm) foram termicamente evaporados à vácuo e para finalizar os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/LaPPS43/PCBM/Ca/Al, com área ativa de 0,1 cm².

Cada substrato possui 3 contatos, ou seja, 3 células por substratos, foram feitas 10 amostras, num total de 30 células.

Nos resultados e discussão será apresentado com maior detalhe os cálculos de concentração e proporção de LaPPS 43 e PCBM.

4.3 – Resultados e Discussões

Nesta primeira parte apresentamos os resultados do comportamento elétrico das células em bicamada de forma individual, e depois uma comparação entre os resultados obtidos para os três polímeros. Ao final apresentamos os resultados de células em blenda dispersa feita apenas para o LaPPS 43, no qual foi verificado o efeito da variação da espessura da camada ativa nas propriedades fotovoltaicas.

Para as células em bicamada foram feitos tratamentos térmicos a fim de modificar a morfologia do filme polimérico. Portanto, para cada um dos polímeros apresentamos o comportamento de células sem tratamento térmico e com tratamento térmico de 70 °C, 100 °C e 200°C, sendo que as condições usadas foram as mesmas para todas as células.

A produção dos filmes foi feita por deposição da solução do polímero por centrifugação, o controle da velocidade de rotação do substrato e a viscosidade da solução formada determinaram os valores de espessura dos filmes. Os filmes dos polímeros apresentaram espessuras entre 20 e 40 nm.

Podemos dizer que a eficiência global (η) de uma célula é uma combinação de várias eficiências como: eficiência na absorção, geração de éxcitons, eficiência na dissociação, eficiência na mobilidade de cargas e eficiência na coleta das cargas pelos eletrodos [10]. Uma alta eficiência (η) aliada a valores altos de J_{sc} e V_{oc} definem o desempenho célula. Estes três parâmetros foram considerados, porém definimos a eficiência de conversão de potência (η) como o principal parâmetro na determinação do desempenho da célula solar.

4.3.1 - Células LaPPS 23

A Figura 4.9 apresenta as curvas corrente *versus* tensão aplicada para as células com configuração FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 23/C₆₀/Al.

Como pode ser observado houve uma melhora nos valores de J_{sc} e V_{oc} com o tratamento térmico. As células tratadas a 70 °C e a 100 °C obtiveram um valor próximo de J_{sc} e V_{oc} porém a célula tratada a 100 °C apresentou a curva mais próxima à ideal (mais quadrada) obtendo assim um FF maior, indicando que a resistência em série foi baixa. A resistência em série está relacionada a perdas por recombinação, fica evidente que na temperatura de 100 °C obteve-se uma morfologia adequada que promoveu uma maior dissociação e menores perdas na recombinação [15].

Diante destes resultados o tratamento térmico à 100 °C apresentou uma morfologia mais adequada resultando na célula com melhor desempenho fotovoltaico. A tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos.

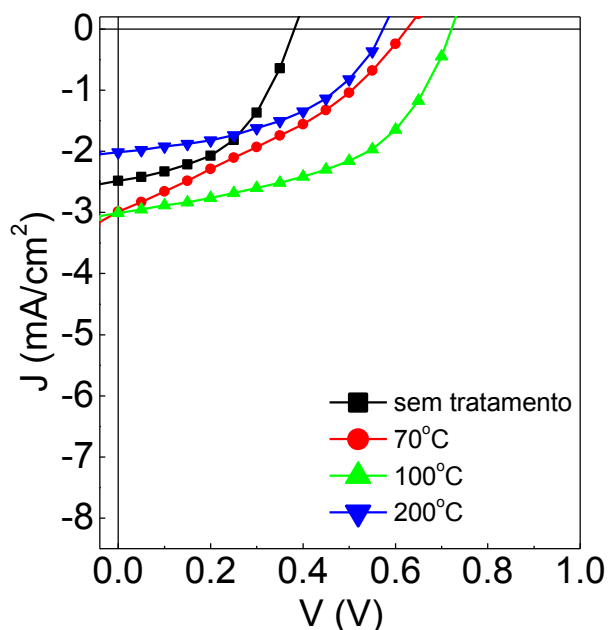


Figura 4.9: Curvas J-V característica sob iluminação AM1.5 (100 mW/cm²) para a célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 23/C₆₀/Al, sem tratamento térmico, com tratamento térmico a 70°C, 100°C e 200°C.

Tabela 4.1: Desempenho da célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 23/C₆₀/Al

Polímero	T ¹ (°C)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R _s (Ωcm ²)	R _{sh} (Ωcm ²)
LaPPS 23 (1 tiofeno)	-	2,48	0,38	48	0,45	48	695
	70	2,98	0,62	34	0,62	106	281
	100	3,00	0,70	50	1,00	48	757
	200	2,01	0,57	47	0,53	62	1063

1- temperatura de tratamento térmico.

Na literatura encontram-se muitos dados a respeito da síntese e fotofísica deste polímero, com relação à célula solar existe poucas referências devido à eficiência ser muito baixa, como o apresentado na pesquisa feita por B. Zhao [22] que relata uma célula heterojunção em blenda dispersa (BHJ) com eficiência (η) de 0,62 %.

4.3.2 - Células LaPPS 43

A Figura 4.10 apresenta as curvas corrente *versus* tensão aplicada (J-V) para as células utilizando LaPPS 43 como camada ativa com configuração em bicamada: FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 43/C₆₀/Al .

As curvas mostram o mesmo comportamento que foi visto para as células com LaPPS 23, onde houve uma melhora nos valores de J_{sc} com o

tratamento térmico. A tabela 4.2 apresenta os parâmetros fotovoltaicos das células.

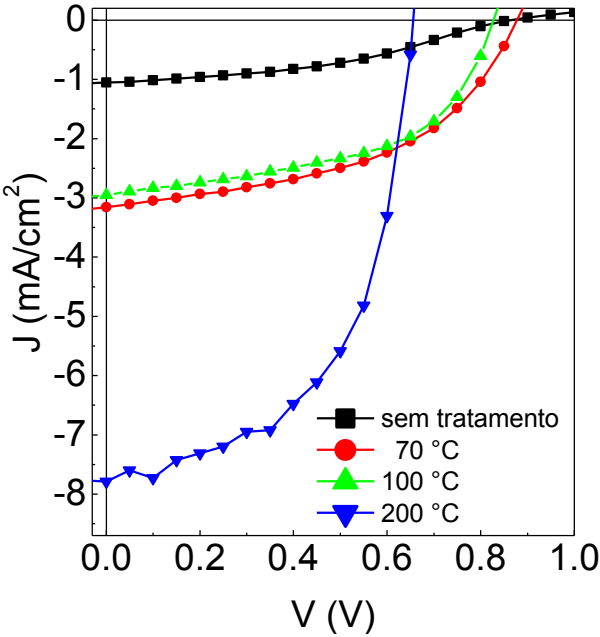


Figura 4.10: Curvas J-V característica sob iluminação AM1.5 (100 mW/cm²) para a célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 43/C₆₀/Al, sem tratamento térmico, com tratamento térmico a 70°C, 100°C e 200°C.

Tabela 4.2: Desempenho da célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 43/C₆₀/Al

Polímero	T ¹ (°C)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	Rs (Ωcm ²)	R _{SH} (Ωcm ²)
LaPPS 43 (2 tiofenos)	-	1,10	0,83	42,1	0,40	1,1	654
	70	3,16	0,88	48,2	1,34	70	899
	100	2,95	0,83	52,1	1,28	44	931
	200	7,70	0,65	55,8	2,79	12	493

1- temperatura de tratamento térmico.

A célula com melhor desempenho, ou seja, maior eficiência (η) foi a que obteve o maior FF e a maior corrente de curto circuito (J_{sc}). Apesar desta célula apresentar um V_{oc} menor e não possuir a menor resistência em série, que indicaria a menor perda de éxciton por recombinação, a nova morfologia após o tratamento térmico do filme propiciou um aumento na mobilidade de cargas, que pode ser observado pelo elevado valor de corrente encontrado, gerando um melhor desempenho fotovoltaico.

A célula sem tratamento térmico foi a que apresentou a menor resistência em série, indicando pouca perda de éxcitons por recombinação, mas a pobre morfologia (área interfacial muito pequena) diminuiu a dissociação

dos éxcitons e consequentemente reduziu a corrente, tornando esta célula pouco eficiente [15].

A literatura apresenta estudos com células utilizando o mesmo polímero como camada ativa ou com polímero similar, com diferença apenas na ramificação. Estes estudos apresentaram resultados de células em blenda dispersa (BHJ) com proporção polímero/PCBM variando de 1:2, 1:3 e 1:4 cujas eficiências (η) foram: 2,7 % [23], 2,46 % [24] e 2,4 % [25]. Para bicamada encontrou-se em literatura prévia um alto desempenho de célula apresentando eficiência de 3,4% após tratamento térmico. Este trabalho utilizou polímero comercial com estrutura similar ao LaPPS 43 (F8T2), o alto desempenho desta célula foi atribuído à nova morfologia, pois a rugosidade média da camada ativa passou de 0,76 nm para 8,55 nm. Além disso, a formação de regiões cristalinas no polímero (regiões com ordenação) intensificam as propriedades de transporte de cargas, por isso apresentou corrente de curto circuito de 9,55 mA/cm².

4.3.3 - Células LaPPS 45

A figura 4.11 apresenta as curvas J-V para as células em bicamada: FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 45/C₆₀/Al. Como pode ser observado houve uma melhora nos valores de J_{sc} com o tratamento térmico, comportamento similar ao observado para o tratamento térmico das células com LaPPS 43.

A célula com tratamento térmico a 100°C apresenta baixa resistência em série e, apesar de não apresentar o maior FF, como o valor da corrente foi elevado acabou sendo a célula mais eficiente. A 200°C a eficiência da célula diminuiu devido à grande diminuição de corrente.

A célula sem tratamento térmico possui resistência em série próxima à obtida com o tratamento térmico a 100°C, levando a um valor de FF maior comparativamente, porém como discutido para a célula sem tratamento térmico para o LaPPS 43, a pobre morfologia acarretou em baixa mobilidade de cargas gerando um J_{sc} baixo. A tabela 4.3 apresenta um resumo dos valores obtidos através da curva J-V (Figura 4.11), e os valores calculados de FF.

Existem poucos dados na literatura a respeito da síntese e aplicação como LED e transistor para este polímero [26,27]. A aplicação em célula não foi encontrada para um polímero de mesma estrutura nem com estrutura similar.

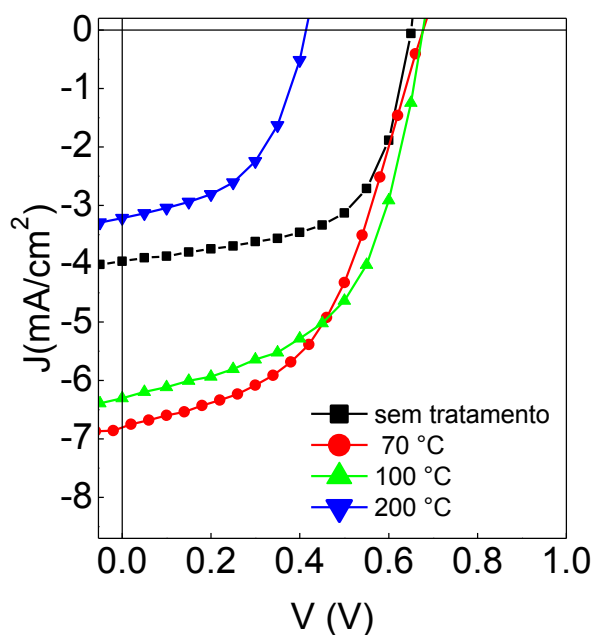


Figura 4.11: Curvas J-V característica sob iluminação AM1.5 (100 mW/cm^2) para a célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 45/C₆₀/Al, sem tratamento térmico, com tratamento térmico a 70°C, 100°C e 200°C.

Tabela 4.3: Desempenho da célula FTO/PEDOT:PSS/LaPPS 45/C₆₀/Al

Polímero	T ¹ (°C)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R _s (Ωcm ²)	R _{SH} (Ωcm ²)
LaPPS 45 (3 tiofenos)	-	3,90	0,65	61	1,60	19	960
	70	6,80	0,68	49	2,28	43	460
	100	6,30	0,68	55	2,33	21	517
	200	3,20	0,41	51	0,68	30	568

1- temperatura de tratamento térmico.

4.3.4 - Comparação do comportamento fotovoltaico entre as células

A comparação entre as células do polímero a fim de correlacionar o comportamento fotovoltaico com a inserção dos grupos tiofeno será apresentado em duas partes: primeiro somente uma comparação entre as células sem tratamento térmico e depois a comparação do comportamento fotovoltaico entre as melhores células de cada polímero que foram obtidas após tratamento térmico.

4.4.4.1 – Células sem tratamento térmico

Os resultados apresentados no estudo fotofísico, item 3.3.1.4, demonstraram que o LaPPS 45 é o polímero de menor GAP entre os três polímeros, apresentando uma absorção mais para o vermelho, indicando com

isso a possibilidade deste polímero obter o melhor desempenho quando utilizado na camada ativa de uma célula solar.

Uma análise preliminar do comportamento de células sem tratamento térmico foi a obtenção da eficiência na conversão de fótons incidentes (IPCE), Figura 4.12. Os três polímeros apresentaram uma coleta de fótons bem alargada entre 400 e 600 nm, porém com maior eficiência para o LaPPS 45, que apresentou uma curva com pico máximo próximo a 60%. O LaPPS 43 apresentou o pior IPCE com curva abaixo de 50%, indicando muita perda na geração de éxcitons. Estes resultados indicam que provavelmente o melhor desempenho para a célula será com o LaPPS 45 em concordância com os resultados fotofísicos.

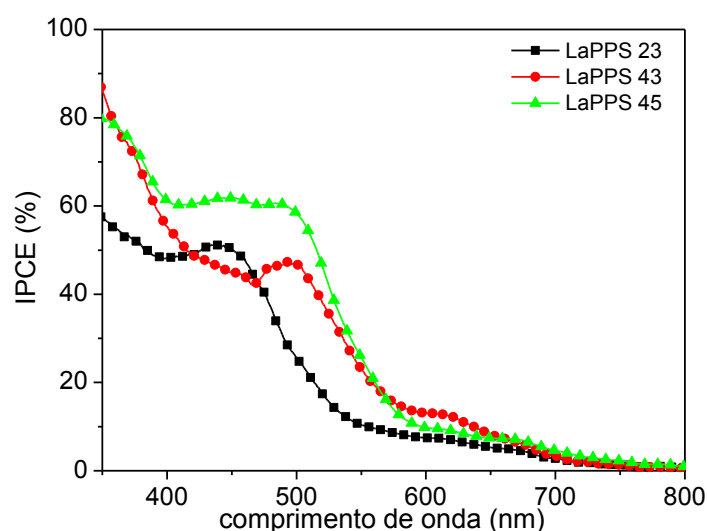


Figura 4.12 : Curva de IPCE para as células sem tratamento térmico.

Para avaliar o comportamento dos níveis energéticos dos orbitais HOMO e LUMO dos polímeros em relação ao aceptor, foi feito um diagrama de energias com estes orbitais, incluindo-se os orbitais do aceptor (C_{60}), a função trabalho do cátodo (Al), do ânodo (FTO) e da camada transportadora (PEDOT:PSS), como pode ser visto na Figura 4.13.

Um bom ajuste energético pode acarretar no melhor desempenho da célula fornecendo uma maior facilidade no transporte, um maior Voc e uma melhor dissociação de cargas [28,29].

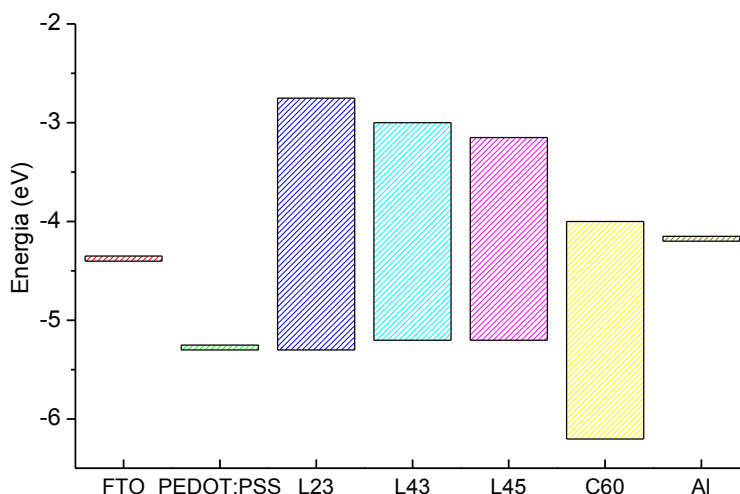


Figura 4.13: Diagrama de energia HOMO-LUMO dos polímeros e do acceptor (C_{60}), função trabalho do cátodo (Al), do ânodo (FTO) e da camada transportadora (PEDOT:PSS).

Como pode ser visto na Figura 4.13 a diminuição do GAP com a inserção do tiofeno ocorreu devido à diminuição do LUMO, o orbital HOMO praticamente manteve-se estável provavelmente devido à presença do fluoreno. A mudança no LUMO não afeta o valor de V_{oc} que depende do HOMO do doador e do LUMO do acceptor. Então as células deveriam apresentar V_{oc} parecido. Isto pode ser observado nos resultados anteriores, onde o V_{oc} das células de maior eficiência não variaram muito $V_{oc} = 0,70$ V (LaPPS 23), $V_{oc} = 0,65$ V (LAPPS 43) e $V_{oc} = 0,68$ V (LAPPS 45). Contudo, a diferença de energia do LUMO do doador (polímero) e do acceptor (C_{60}) deve possuir um valor suficiente para garantir a dissociação do éxciton [28].

Do ponto de vista de ajuste energético o comportamento das células com os diferentes polímeros foi similar, então o polímero com menor GAP provavelmente terá o melhor desempenho entre os três polímeros.

O comportamento elétrico das células sem tratamento térmico está apresentado na Figura 4.14. Pode-se verificar que o melhor resultado foi o esperado, o polímero com menor GAP, maior número de grupos tiofeno na cadeia principal (LAPPS 45), apresentou o melhor desempenho fotovoltaico. Este resultado deve-se à combinação de uma baixa resistência em série e alta resistência em paralelo levando a um valor alto de FF, além de uma corrente maior. Claro sem esquecer o fato de possuir uma melhor geração de éxcitons (maior IPCE) e um menor GAP (absorção mais para o vermelho). O resumo do

desempenho das células, com os valores de FF, IPCE, J_{sc} , V_{oc} , η e valores de resistência, estão dispostos na Tabela 4.4.

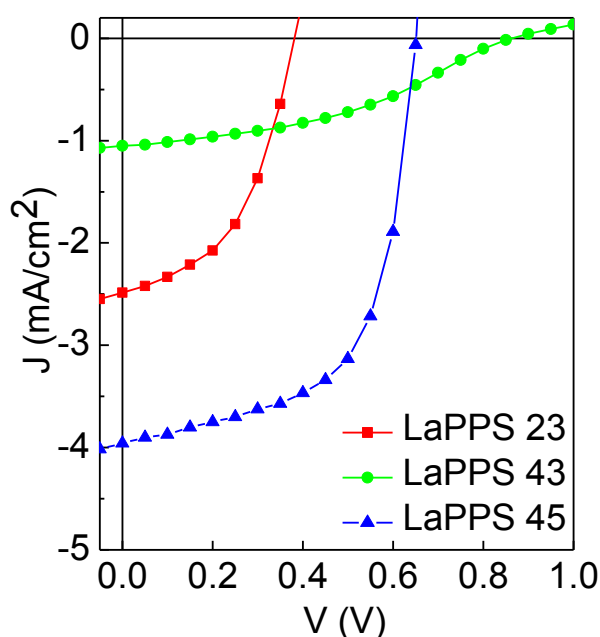


Figura 4.14: Curva J-V das células sem tratamento térmico: FTO/PEDOT:PSS/polímero/ C_{60} /Al.

Tabela 4.4: Desempenho da célula para cada polímero sem tratamento térmico.

Polímero	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω cm ²)	R_{sh} (Ω cm ²)
LaPPS 23 (1 tiofenos)	2,48	0,38	48	0,45	48	695
LaPPS 43 (2 tiofenos)	1,10	0,83	42,1	0,40	1,1	654
LaPPS 45 (3 tiofenos)	3,90	0,65	61	1,60	19	960

4.4.4.2 – Células com tratamento térmico

A Figura 4.15 apresenta a curva de IPCE para os três polímeros após o tratamento térmico de 70°C, demonstrando uma boa eficiência com valores máximos próximos a altos. Ficou evidente que houve uma melhora na eficiência na conversão dos fótons incidentes para o LaPPS 23 e para o LaPPS 43, sendo que para o LaPPS 43 o aumento foi maior, indicando que os filmes após tratamento térmico apresentaram uma morfologia que propiciou uma coleta de fótons mais eficiente. Como os valores de eficiência máxima entre os

três polímeros estão próximos, não foi possível prever o desempenho das células.

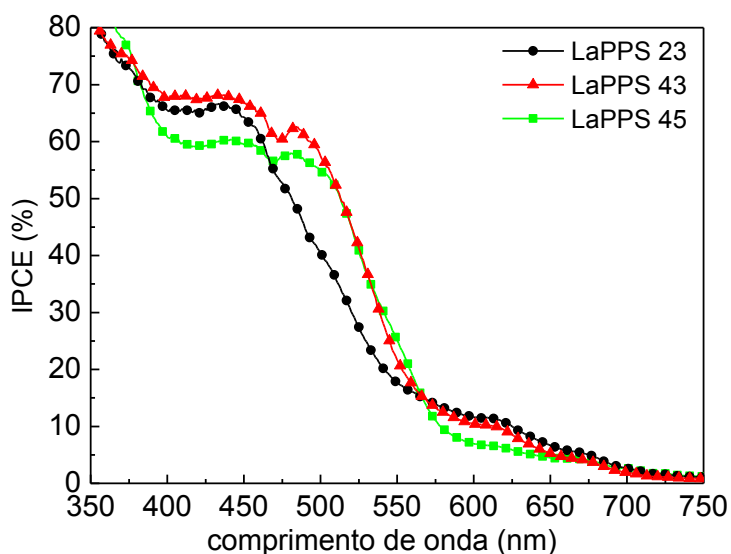


Figura 4.15: Curva de IPCE para as células após tratamento térmico.

A Figura 4.16 apresenta a curva J-V para a melhor célula de cada polímero após o tratamento térmico, sendo possível verificar que a melhor célula utilizou o LaPPS 43 (2 tiofenos) como camada ativa, diferentemente das células sem tratamento nas quais o LaPPS 45 (3 tiofenos) apresentou o melhor desempenho como camada ativa.

Observando-se os resultados obtidos entre as células com e sem tratamento térmico, pode-se verificar que: a célula sem tratamento térmico para o LaPPS 23 obteve uma eficiência de 0,45 % e após o tratamento térmico de 100°C dobrou seu valor chegando a 1% de eficiência. Para o LaPPS 45 o efeito do tratamento térmico também foi considerável pois de 1,60 % de eficiência na célula sem tratamento térmico, passou a ter eficiência de 2,3 % após tratamento térmico de 100°C. O efeito mais pronunciado foi para o LaPPS 43 que obteve na célula sem tratamento térmico uma eficiência de 0,40 % e após o tratamento térmico de 200°C a eficiência aumentou 7 vezes, passando para 2,8%.

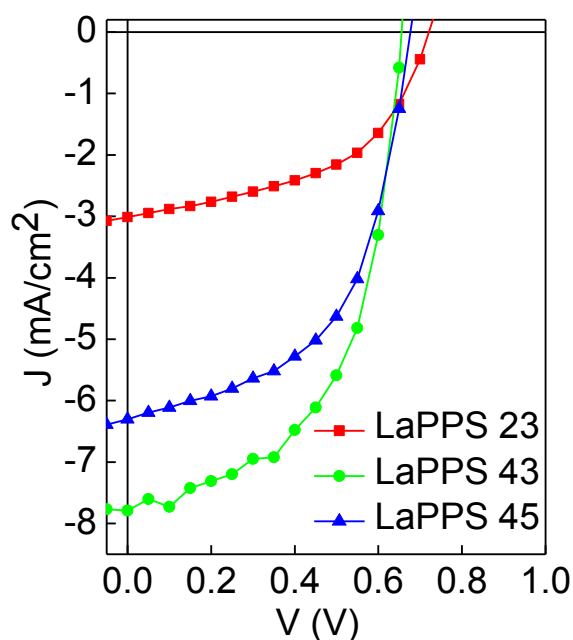


Figura 4.16: Curva J-V das células com tratamento térmico FTO/PEDOT:PSS/polímero/C₆₀/Al, a) LAPPS 23, b) LaPPS 43 e c) LaPPS 45

Tabela 4.5: Desempenho da melhor célula para cada polímero após tratamento térmico.

Polímero	T ¹ (°C)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R _s (Ωcm ²)	R _{SH} (Ωcm ²)
LaPPS 23 (1 tiofeno)	100	3,00	0,70	50	1,00	48	757
LaPPS 43 (2 tiofenos)	200	7,70	0,65	55,8	2,79	12	493
LaPPS 45 (3 tiofenos)	100	6,30	0,68	55	2,33	21	517

T¹ – temperatura de tratamento térmico

Nota-se que as células não tiveram o mesmo comportamento frente ao tratamento térmico devido à camada ativa ser diferente, com isso podemos atribuir que este comportamento está diretamente ligado aos polímeros. Cabe aqui salientar que os filmes obtidos tiveram espessuras entre 20 e 40 nm, como os valores foram próximos não consideramos a espessura como mais uma variável.

Os polímeros possuem morfologia própria, devido a sua estrutura e sua massa molecular. Como os filmes sofreram tratamento térmico, a morfologia do mesmo foi alterada, modificando a interface entre o doador e o aceitor, como visto no item 4.1.7 [15,16].

Para avaliar estas mudanças na topografia dos filmes antes e depois do tratamento térmico, foram feitas imagens de altura utilizando a microscopia de

força atômica (AFM) para os três polímeros, como pode ser observado na Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19.

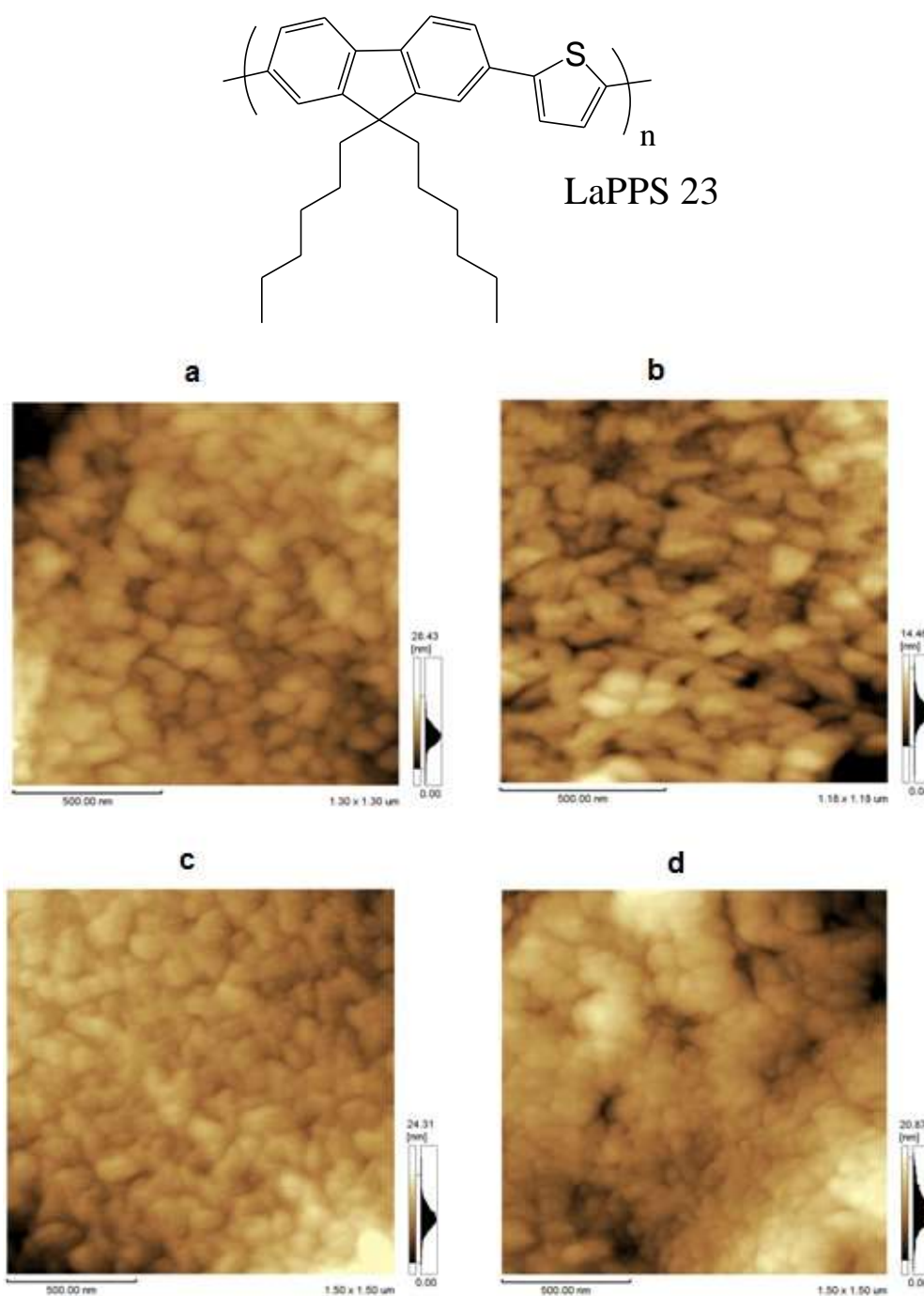


Figura 4.17: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) do LaPPS 23: a) sem tratamento térmico, b) 70°C, c) 100°C e d) 200°C. Escala 500 nm.

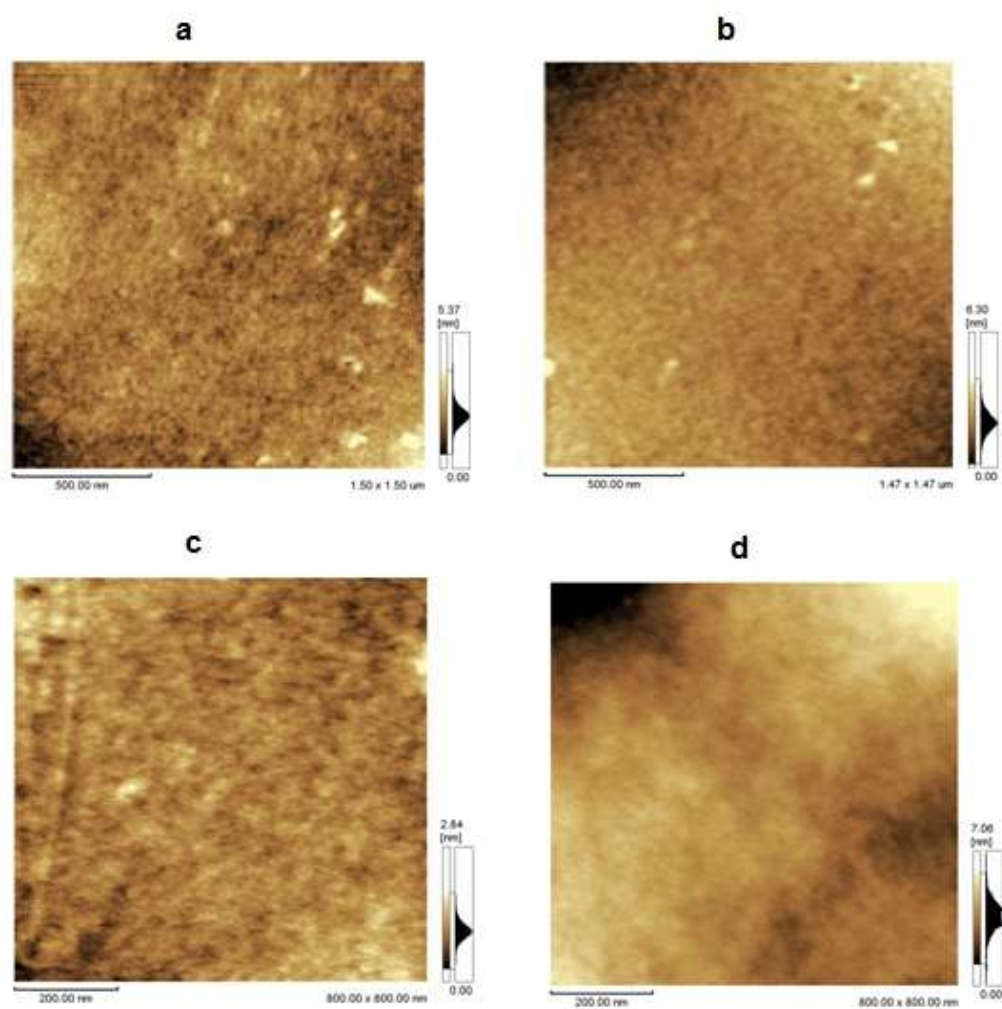
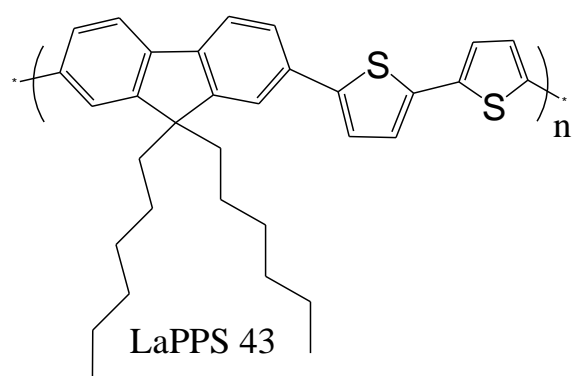


Figura 4.18: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) do LaPPS 43: a) sem tratamento térmico, b) 70°C, c) 100°C e d) 200°C. Escala 500 nm.

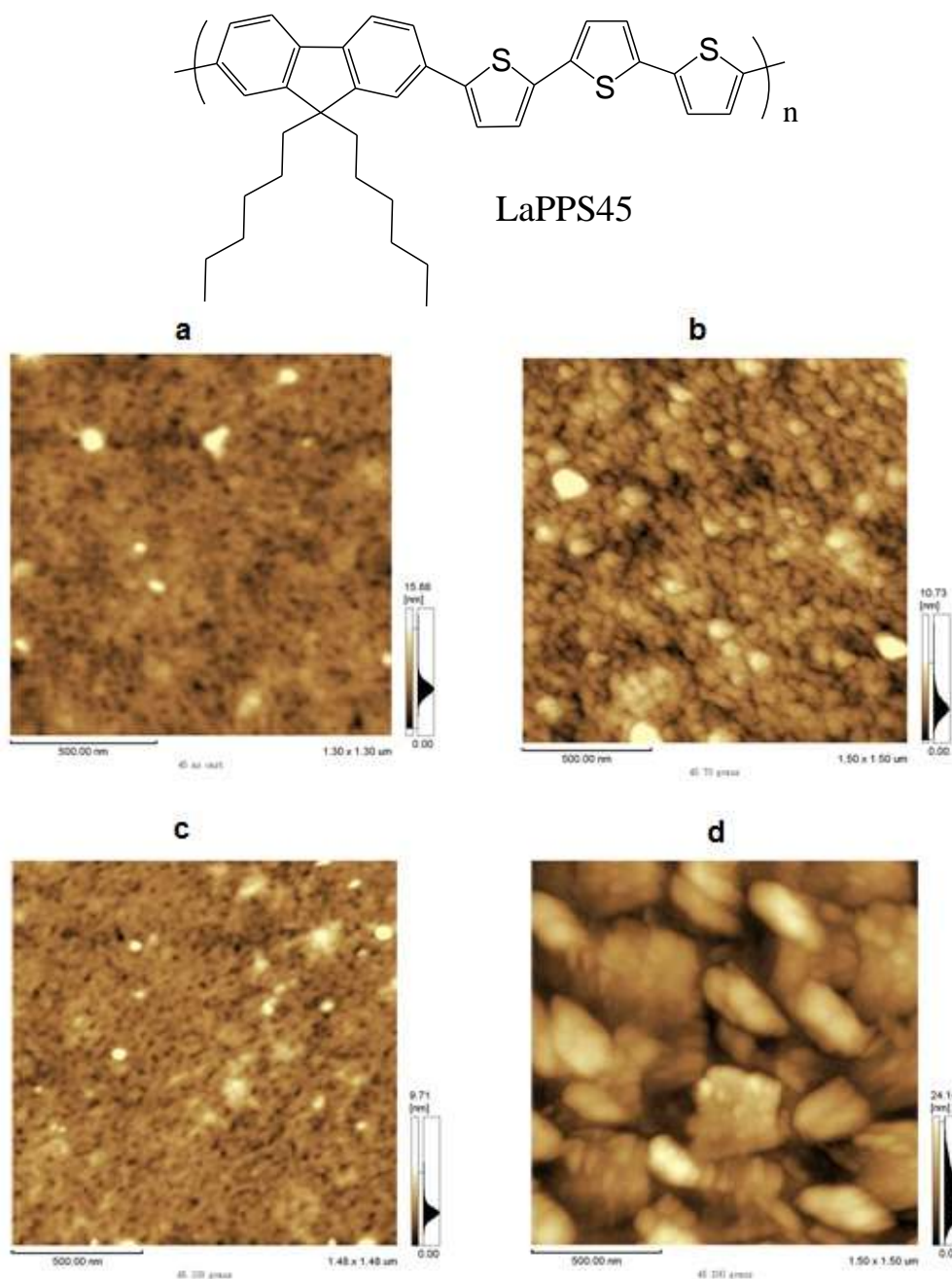


Figura 4.19: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) do LaPPS 45: a) sem tratamento térmico, b) 70°C, c) 100°C e d) 200°C. Escala 500 nm.

A mudança na morfologia dos filmes pode ser avaliada pelo aumento da rugosidade, a qual pode ser obtida através das imagens de microscopia de força atômica (AFM). O comportamento para o LaPPS 23 e LaPPS 45 foi o mesmo com relação à morfologia. O filme de LaPPS 23 sem tratamento térmico apresentou uma rugosidade média de 3,7 nm e permaneceu a mesma após o tratamento térmico, para o LAPPS 45 apresentou uma rugosidade média de 1,3 nm para o filme sem tratamento térmico e também ficou

inalterada após o tratamento térmico, mostrando que não houve mudança na morfologia dos filmes. O LaPPS 43 apresentou uma rugosidade média de 0,6 nm para o filme sem tratamento térmico, e passou para 2,1 nm após o tratamento térmico de 200°C. O aumento da rugosidade no filme de LaPPS 43 indicou que a morfologia dos filmes foi alterada, modificando também a interface polímero/C₆₀. Essa nova morfologia resultou no melhor desempenho fotovoltaico encontrado entre todas as células.

O alto valor de corrente encontrado na célula do LaPPS 43 (2 tiofenos) pode ser justificado através da mobilidade de cargas, pois quanto maior a mobilidade das cargas maior a corrente gerada na célula. As mobilidades de carga apresentadas neste trabalho são de buracos, obtidas através da Lei de Mott-Gurney (equação 4.4) para células confeccionadas com os polímeros sem a presença do C₆₀, no lugar foi utilizado MoO₃ [30]. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 4.6.

$$J = 9\epsilon\epsilon_0\mu V^2/8L^3 \quad \text{Eq. 4.4}$$

Onde: J = densidade corrente do dispositivo no escuro, V = voltagem aplicada, L = espessura do filme polimérico, ϵ = permissividade do polímero e ϵ_0 = permissividade no vácuo.

Tabela 4.6: Valores de Mobilidade de buracos para os polímeros após tratamento térmico (cm²/Vs)

Polímero	Tratamento térmico (°C)	η (%)	Mobilidade de buracos (cm ² /Vs)
LaPPS 23 (1 tiofeno)	100	1,00	2.2×10^{-7}
LaPPS 43 (2 tiofenos)	200	2,79	2.2×10^{-5}
LaPPS 45 (3 tiofenos)	100	2,33	2.3×10^{-6}

O LaPPS 43 apresentou mobilidade de carga uma ordem de grandeza maior que o LaPPS 45 e duas ordens de grandeza maior que a mobilidade de buracos do LaPPS 23, isto explica o valor da densidade de corrente encontrado ter sido o maior entre os três polímeros. Comparando com resultados prévios de literatura, a ordem de grandeza da mobilidade encontrada para o LaPPS 43 foi a mesma encontrada para célula em bicamada com P3HT [17], um dos

polímeros mais explorados para uso em célula solar devido à sua boa eficiência.

A mobilidade de buracos pode ser associada a ordenação da cadeia polimérica, não foi possível por DSC nem por difração de raios x obter alguma informação a respeito de uma possível cristalinidade no LaPPS 43, mas foi verificado que após o tratamento térmico houve uma mudança no comportamento de absorção dos polímeros. A Figura 4.20 apresenta uma comparação entre os espectros de absorção antes e depois do tratamento térmico para os três polímeros.

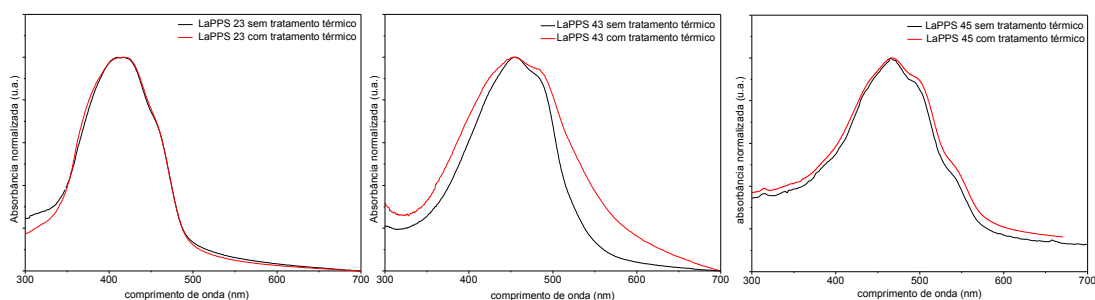


Figura 4.20: Espectros de absorção com e sem tratamento térmico, a)LaPPS 23 – 100°C, b)LaPPS43 – 200°C e c)LaPPS 45 – 100°C.

O espectro de absorção do LaPPS 43 torna-se mais alargado após o tratamento térmico, principalmente na região de menor energia, enquanto que o espectro de absorção do LaPPS 45 o alargamento do espectro é pequeno e para o LaPPS 23 não houve uma mudança significativa.

Com este resultado mostra-se que, após o tratamento térmico, o LaPPS 43 apresentou uma maior eficiência na absorção, também relacionada à mudança na morfologia do filme contribuindo para a melhor eficiência encontrada. Este efeito é atribuído a polímeros conjugados com forte interação intercadeia, pois o tratamento térmico é capaz de reorganizar espacialmente as cadeias do polímero, levando a um pequeno empilhamento e uma forte interação intermolecular [31], ou seja, um maior ordenamento da cadeia resultando em uma mobilidade maior.

4.3.5 - Célula em Blenda Dispersa (BHJ) para LaPPS 43

As propriedades fotovoltaicas de uma célula em blenda dispersa utilizando o LAPPS 43 também foram avaliadas.

A solução LaPPS 43/PCBM em clorofórmio possui concentração de 20 mg/mL sendo que em uma primeira etapa foram utilizadas as proporções volumétricas de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6 e 1:8 entre o polímero e o PCBM. A partir de cada solução destas foi feita a camada ativa para as células.

Com a padronização da rotação para a obtenção de espessuras em torno de 200 nm não foi possível obter um bom resultado para este polímero (LaPPS 43), os valores de tensão ficaram em torno de 0,8V (bom valor), mas os valores de corrente de curto circuito ficam abaixo de 1mA/cm^2 (muito baixo), além das curvas ficarem muito inclinadas (não tinham o formato quadrado ideal), indicando que a camada ativa estava com espessura elevada.

Em uma segunda etapa de preparação, fixamos a proporção polímero/PCBM em 1:3 (melhor resultado obtido anteriormente) e avaliamos os resultados fotovoltaicos para uma variação de espessura da camada ativa.

A blenda foi formada com 6 mg de LaPPS 43 e 16 mg de PCBM em clorofórmio ($C = 22\text{ mg/mL}$), em agitação por 4 horas, em temperatura ambiente.

As diferentes espessuras foram obtidas variando-se a rotação na deposição da blenda entre 500 RPM e 7000 RPM por 1 minuto.

A avaliação do IPCE, Figura 4.21, indica que as células com menor espessura formam mais éxcitons a partir dos fótons absorvidos, mas estes valores estão abaixo de 40%, indicando que existem perdas de eficiência na absorção.

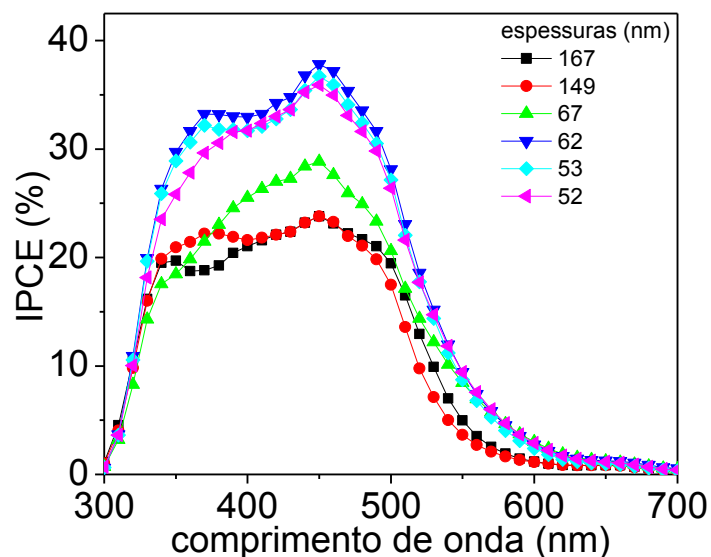


Figura 4.21: Curvas de IPCE para célula ITO/PEDOT:PSS/LaPPS43/PCBM(1:3)/Ca/Al com diferentes espessuras de camada ativa.

Como pode ser observado na Figura 4.22 e na Tabela 4.7, a diminuição da espessura levou a valores maiores de eficiência, sendo a melhor eficiência de 1,98% para espessura de 53 nm, com bom valor de V_{oc} (0,95V) e de FF (50%).

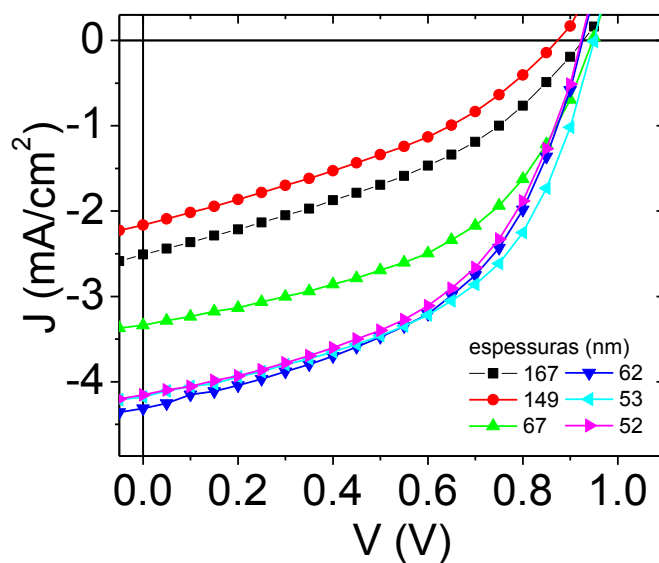


Figura 4.22: Curvas corrente *versus* tensão (J-V) para célula ITO/PEDOT:PSS/LaPPS43/PCBM(1:3)/Ca/Al com diferentes espessuras de camada ativa.

Tabela 4.7: Desempenho da célula ITO/PEDOT:PSS/LaPPS43/PCBM(1:3)/Ca/Al.

Espessuras (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
167	2.50	0.93	38	0.88
149	2.16	0,87	36	0.68
67	3.33	0.95	48	1.51
62	4.31	0.93	48	1.92
53	4.17	0.95	50	1.98
52	4.15	0.92	49	1.87

A técnica de foto-CELIV foi utilizada para a obtenção da mobilidade de cargas nas células solares, onde foi possível observar que a mobilidade é independente da espessura da camada ativa, com valores na mesma ordem de grandeza em 10^{-7} cm²/V.s. Este valor justifica o baixo desempenho da células pois as células em bicamada para o LaPPS 43 apresentaram uma mobilidade de cargas em 10^{-5} cm²/V.s, obtendo melhor desempenho.

A baixa mobilidade de cargas indica que não ocorreu um caminho de percolação para as cargas, provavelmente pela má distribuição do PCBM que está em maior quantidade e tem a tendência de agregar (formar “clusters”). Como as cargas se movimentam por “hopping” entre as moléculas de PCBM, estas moléculas devem estar dispersas de forma uniforme a fim de que as cargas possam chegar ao eletrodo rapidamente [3,18].

4.4 – Conclusões

Foram confeccionadas células em bicamada, feitas para cada um dos polímeros, com a estrutura FTO/PEDOT:PSS/polímero/C₆₀/Al, visando a avaliação das propriedades fotovoltaicas.

O comportamento fotovoltaico das células foi correlacionado com o tratamento térmico, verificando-se que a morfologia dos filmes tem grande influência no desempenho, demonstrando que a técnica de tratamento térmico pode ser uma eficiente ferramenta na otimização de células solares.

Como esperado, a célula utilizando o polímero com maior número de grupos tiofeno na cadeia principal obteve o melhor desempenho, ou seja, a célula com o polímero com menor GAP (LaPPS 45) foi a melhor célula sem tratamento térmico.

Com o tratamento térmico o comportamento não foi o mesmo para as células com os diferentes polímeros. O melhor desempenho foi da célula com LaPPS 43, dois tiofenos.

Os resultados obtidos foram considerados muito bons para célula em bicamada e por se tratar de polímeros de grande GAP e com massa molar abaixo de 10.000 Da, indicando a potencialidade de aplicação destes polímeros.

Os resultados mostram que uma célula em bicamada é muito dependente da morfologia do filme. O melhor desempenho da célula de LaPPS 43 após o tratamento térmico é justificado pela mudança da interface polímero/C₆₀, indicada pelo aumento da rugosidade (contribuindo com o aumento da dissociação de éxcitons) e um maior ordenamento na cadeia polimérica, devido a uma maior interação intermolecular indicada pelo alargamento da absorção após o tratamento térmico, resultando em uma maior mobilidade de buracos.

Os resultados obtidos para célula BHJ mostraram a importância da formação da blenda para a obtenção de um caminho de percolação entre o polímero e o aceptor (PCBM), além disso, a otimização da espessura da camada ativa leva a um melhor desempenho da célula.

Refêrencias Bibliográficas

- 1 - NUNZI, J.-M., *C. R. Physique*, 3, 523–542, 2002.
- 2 - MOLITON, A. and NUNZI, J.-M., *Polym Int*, 55:583–600, 2006.
- 3 - SUN, S.-S. and SARICIFTCI, N. S., *Organic Photovoltaics: mechanisms, materials and devices*, CRC PressTaylor & Francis Group, 2005.
- 4 - HOPPE, H. and SARICIFTCI, N. S., *J. Mater. Res.*, 19, 7, 2004.
- 5 - HELGESEN, M., SØNDERGAARD, R. and KREBS, F. C., *J. Mater. Chem.*, 20, 36–60, 2010.
- 6 - MENG, H.-F., HONG, T.-M., *Physica B*, 304, 119–136, 2001.
- 7 - GÜNES, S., NEUGEBAUER H. and SARICIFTCI, N. S., *Chem. Rev.*, 107, 1324–1338, 2007.
- 8 - FACCHETTI, A., *Chem. Mater.*, 23, 733-758, 2011.
- 9 - SPANGGAARD, H., C. KREBS, F. C., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83, 125–146, 2004.
- 10 - CAI, W., GONG, X., CAO, Y., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 114–127, 2010.
- 11 - HELGESEN, M., SØNDERGAARD R. and KREBS, F. C., *J. Mater. Chem.*, 20, 36–60, 2010.
- 12 - SHIROTA, Y. and KAGEYAMA, H., *Chem. Rev.* 2007, 107, 953–1010.
- 13 - HAINS, A. W., LIANG, Z., WOODHOUSE, M.A. and GREGG, B. A., *Chem. Rev.*, 110(11), pp 6689–6735, 2010.
- 14 - COAKLEY, K. M. and. MCGEHEE, M. D., *Chem. Mater.*, 16, 4533 – 4542, 2004.
- 15 - KEKUDA, D., HUANG, J.-H., HO, K.-C. and CHU, C.-W., *J. Phys. Chem. C*, 114, 2764–2768, 2010.
- 16 - GEISER, A., FAN, B., BENMANSOUR, H., CASTRO, F., HEIER, J., KELLER, B., MAYERHOFER, K. E., NÜESCH, F., HANY, R., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 464–473, 2008.
- 17 - KEKUDA, D., LIN, H.-S., WU, M. C., HUANG, J.-S., HO, K.-C., CHU, C.-W., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 419–422, 2011.
- 18 - G. DENNLER, M. C. SCHARBER and C. J. BRABEC, *Adv. Mater.*, 21, 1323–1338, 2009.

- 19 - YOHANNES, T., ZHANG, F., SVENSSON, M., HUMMELEN, J.C., ANDERSON, M. R., INGANAS, O., *Thin Solid Films*, 449, 152–157, 2004.
- 20 - PERRIN, D. D., ARMAREGO, W. L., *Purification of Laboratory Chemicals*. 3rd Ed. Oxford: Butterworths Heinemann, 1988.
- 21 - ROMAN, L. S., VALASKI, R., CANESTRARO, C. D., PERSSON, C., PEPE, I., SILVA, E. F. and SILVA, A., *Appl. Surf. Sci.*, 252, 5361, 2006.
- 22 - ZHAO, B., LIU, D., PENG, L., LI, H., SHEN, P., XIANG, N., LIU, Y., TAN, S., *European Polymer Journal*, 45, 2079–2086, 2009.
- 23 - SCHULZ, G. L., CHEN, X. and HOLDCROFT, S., *Applied Physics Letters*, 94, 023302, 2009.
- 24 - ZHAO, D., TANG, W., KE, TAN, S. T. and SUN, X. W., *Applied Materials & Interfaces*, 2, 3, 829–837, 2010.
- 25 - TANG, W., CHELLAPPAN, V. LIU, M., CHEN, Z.-K. and KE, L., *Applied Materials & Interfaces*, 1, 7, 1467–1473, 2009.
- 26 - CHARAS, A. MORGADO, J., MARTINHO, J. M. G., FEDOROV, A., ALCÁCER, L. and CACIALLI, F., *J. Mater. Chem.*, 12, 3523–3527, 2002.
- 27 - LEE, W.-Y., CHENG, K.-F., WANG, T.-F., CHUEH, C.-C., CHEN, W.-C., TUAN, C.-S., LIN, J.-L., *Macromol. Chem. Phys.*, 208, 1919–1927, 2007.
- 28 - BUNDGAARD, E., KREBS, F.C., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 954–985, 2007.
- 29 - GHORASHI, S. M. B., BEHJAT, A., AJEIAN, R., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 96, 50–57, 2012.
- 30 - MACEDO, A. G., MARCHIORI, C. F. N., GROVA, I. R., AKCELROD, L., KOEHLER, M. and ROMAN, L.S., *Applied Physics Letters*, 98, 253501, 2011.
- 31 - HUANG, J.-H., YANG, C.-Y., HO, Z.-Y., KEKUDA, D., WU, M.-C., CHIEN, F.-C., CHEN, P., CHU, C.-W., HO, K.-C., *Organic Electronics*, 10, 27–33, 2009.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO GERAL E CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 – Conclusão Geral

O objetivo geral visando correlacionar propriedades fotovoltaicas com a estrutura química de uma série de polímeros conjugados, nos quais foram feitas inserções sistemáticas de grupos tiofeno, foi alcançado com sucesso.

Os polímeros foram sintetizados da forma proposta e a caracterização estrutural confirmou suas estruturas.

A inserção dos tiofenos contribuiu para a diminuição da solubilidade em solventes orgânicos, levando à diminuição de massa molar devido à precipitação no meio reacional do polímero com maior quantidade de tiofenos - LaPPS 45 (3 tiofenos).

A análise térmica mostrou que os polímeros são adequados para ser aplicados como camada ativa de célula solar.

O comportamento fotofísico dos polímeros foi similar, o polímero com mais grupos tiofeno apresentou um menor GAP. Esta redução de GAP foi atribuída a interações inter e intracadeia (π - π^*) e devido à contribuição da forma de ressonância quinoide, não sendo descartada a possibilidade de uma planarização da cadeia também contribuir com a redução do GAP.

O LaPPS 45 (3 tiofenos) devido ao menor GAP e sua absorção alargada chegando até comprimentos de onda de 600 nm, seria o polímero mais promissor em aplicações fotovoltaicas. Esta previsão foi corroborada na comparação entre os materiais sem tratamento térmico.

Foram construídas células em bicamada para cada um dos polímeros, com a estrutura FTO/PEDOT:PSS/polímero/C₆₀/Al para a obtenção e avaliação das propriedades fotovoltaicas.

O comportamento dos polímeros não foi o mesmo frente ao tratamento térmico devido à diferença na estrutura e também devido à diferença de massa molar.

A mudança na morfologia do LaPPS 43 (2 tiofenos) propiciou o melhor desempenho da célula devido à maior mobilidade de cargas (através da maior ordenação da cadeia) e na dissociação de carga (aumento da interface polímero/C₆₀).

Os resultados demonstraram que o tratamento térmico é de fundamental importância para a obtenção de bons resultados em células bicamada.

Na construção de célula BHJ foi possível verificar a importância da formação da blenda, com caminho de percolação para as cargas, para a obtenção de um bom desempenho fotovoltaico.

A importância deste trabalho fica evidenciada quando se verifica que, além de bons resultados de eficiência obtidos, não foram encontradas publicações até o momento, relacionando o comportamento fotovoltaico e a adição de tiofenos em polímeros com a mesma estrutura.

5.2 - Considerações Finais

As publicações resultantes desta Tese encontram-se em três estágios: parte está em preparação, parte submetida e dois artigos já foram publicados.

Entre as referencias mostradas a seguir encontram-se também registrados os trabalhos feitos como o polímero LaPPS 29 (copolímero com unidades fluoreno e tiofeno intercalado por grupos vinila) que foram também executados durante o doutorado.

- Artigos publicados:

1 - Jilian Nei de Freitas, Isabel R. Grova, Leni C. Akcelrud, Elif Arici, N. Serdar Sariciftci and Ana Flávia Nogueira, **The effects of CdSe incorporation into bulk heterojunction solar cells**, *J. Mater. Chem.*, 20, 4845–4853, 2010.

Este trabalho apresenta o efeito da inserção de nanopartículas de Cd Se em célula BHJ utilizando LaPPS 29 como doador e PCBM como acceptor.

2 - Andreia G. Macedo, Cleber F. N. Marchiori, Isabel R. Grova, Leni Akcelrud, Marlus Koehler and Lucimara S. Roman, **Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C₆₀ photovoltaic cells**, *Applied Physics Letters*, 98, 253501, 2011.

Este artigo apresentou os resultados obtidos nas células em bicamada para o LaPPS 43.

3 - Andreia G. Macedo, Luana L. Mattos, Edna R. Spada, Rafael B. Serpa, Cristiani S. Campos, Isabel R. Grova, Leni Ackcelrud, Françoise T. Reis, Maria L. Sartorelli, Lucimara S. Roman, **Preparation of porous titanium oxide films**

onto indium tin oxide for application in organic photovoltaic devices, *Applied Surface Science*, Volume 258, Issue 14, Pages 5375-5379, 2012.

Este artigo apresentou os resultados obtidos para célula em bicamada e BHJ utilizando-se LaPPS 43 e P3HT em células com TiO₂ como camada transportados entre os polímero e ITO.

4 - Paula C. Rodrigues, Isabel Grova, Douglas J. Coutinho, Raquel A. Domingues, Heong Sub Oh, Jangwon Seo, Roberto M. Faria, Teresa D. Z. Atvars, Paras N. Prasad, Leni Akcelrud, **Photophysical and photovoltaic properties of a PPV type copolymer containing alternated fluorene and thiophene units**, *J Polym Res*, 19:9828, 2012.

Este artigo apresentou as propriedades fotovoltaicas de um célula BHJ utilizando LaPPS 29 correlacionado com o comportamento fotofísico do polímero.

5 - Bruno Nowacki, Isabel R. Grova, Raquel A. Domingues, Gregorio C. Faria, Teresa D.Z. Atvars, Leni Akcelrud, **Photo- and electroluminescence in a series of PPV type terpolymers containing fluorene, thiophene and phenylene units**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 237, 71–79, 2012.

Este trabalho apresenta o estudo fotofísico e dispositivos eletroluminescentes de uma série de terpolímeros tipo PPV com variação de concentração de grupos tiofeno-vinileno e fenil-vinileno.

- Artigo Aceito para publicação:

1 – Organic Eletronics, **Performance of fluorene and terthiophene copolymer in bilayer photovoltaic devices: the role of the polymer conformations**, Cleber F. N. Marchiori, Natasha A. D. Yamamoto, Isabel R. Grova, Andreia G. Macedo, Michael Paulus, Christian Sternemann, Simo Huotari, Leni Akcelrud, Lucimara S. Roman and Marlus Koehler.

Este trabalho apresenta o comportamento fotovoltaico de uma célula em bicamada com LaPPS 45 na camada ativa e a correlação com um estudo teórico de conformação da cadeia.

2 – *The Journal of Physical Chemistry*, **Synthesis and Solar Cells Application of New Alternating Donor-Acceptor Copolymers Based on Variable Units of Fluorene, Thiophene and Phenylene**, Yamamoto, Natasha; Lavery, Leah; Nowacki, Bruno; Grova, Isabel; Whiting, Gregory; Krusor, Brent; de Azevedo, Eduardo; Akcelrud, Leni; Arias, Ana; Roman, Lucimara.

Apresenta o comportamento fotovoltaico de uma série de terpolímeros contendo fluoreno-tiofeno-fenileno.

- Artigos Submetidos:

1 - Chemical Physics Letters, **Synthesis and photovoltaic performance of a fluorene-bithiophene copolymer**, Isabel R Grova; Douglas J Coutinho; Roberto M Faria; Leni Akcelrud.

Este trabalho mostra o comportamento fotovoltaico de um célula BHJ com LaPPS 43 na camada ativa e a variação da espessura desta camada.

- Em fase de preparação:

1- Artigo que apresentará os resultados completos desta Tese: comportamento fotovoltaico das células em bicamada com e sem tratamento térmico para os três polímeros.

2 - a correlação da estrutura e propriedades fotovoltaicas de polímero com e sem vinila na cadeia principal (LaPPS 23 e LaPPS 29);

3 - a correlação da estrutura e propriedades fotovoltaicas de copolímeros contendo grupo fluoreno e grupos com diferente força de doador e acceptor (tiofeno, EDOT ou benzotiadiazol) (LaPPS 23, LPPS 32 e LaPP 54).

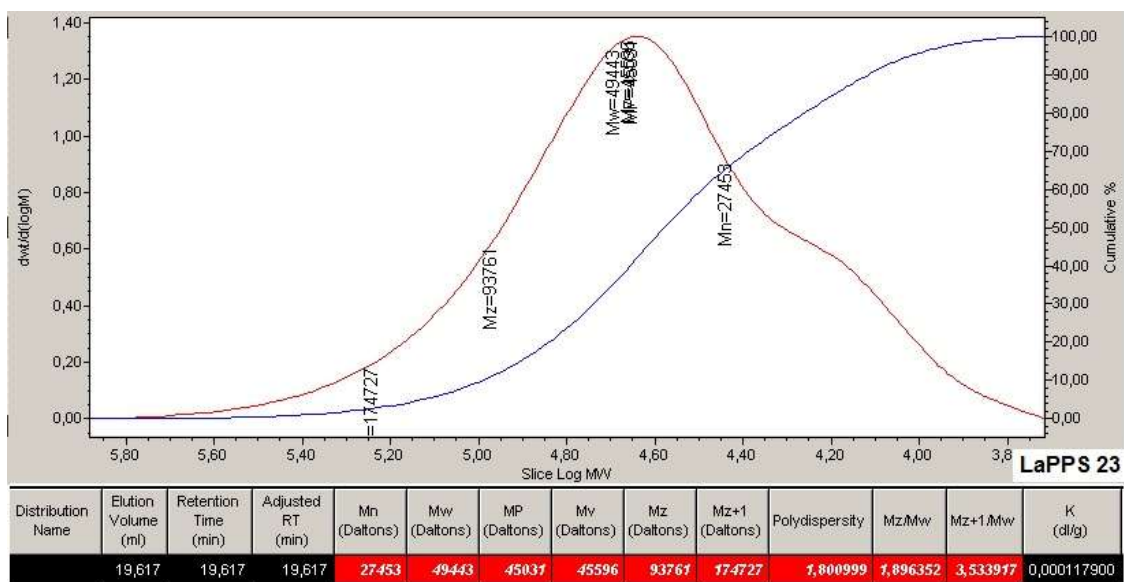
5.3 - Trabalhos futuros

Ao final deste trabalho foi possível sugerir alguns trabalhos futuros que poderiam ser realizados com o intuito de continuar a linha de pesquisa bem como completar o trabalho iniciado.

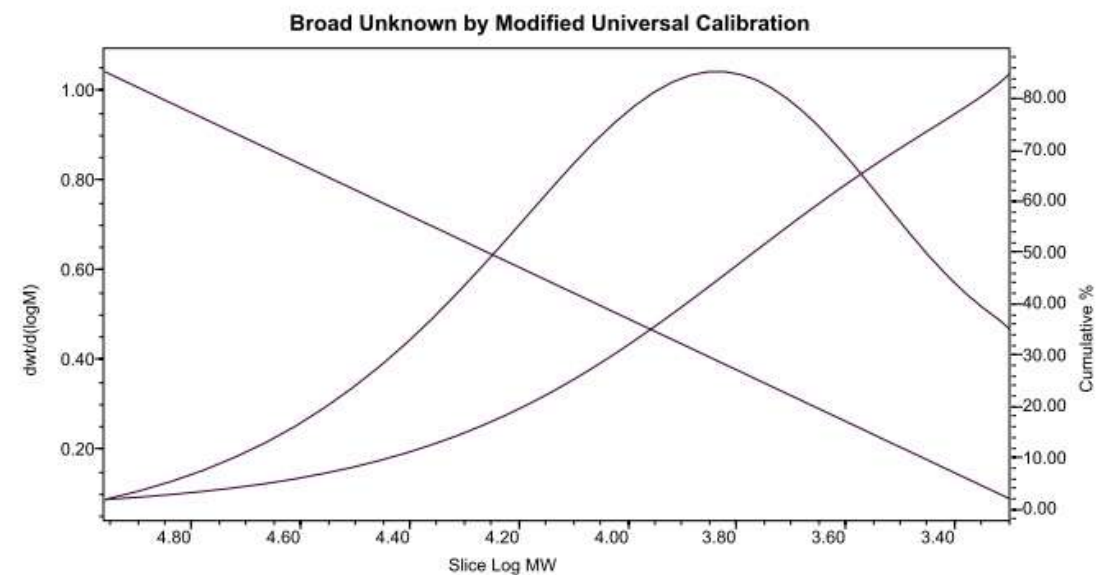
- Inserir dupla ligação entre o grupo fluoreno e o bitiofeno: provável abaixamento de GAP e ganho de solubilidade no polímero final, mudanças na morfologia do filme.
- Mudar a ramificação do fluoreno para obter mais solubilidade nos polímeros e melhorar os resultados encontrados.
- Avaliar as células confeccionadas utilizando solvente de maior ponto de ebulição.
- Sintetizar um polímero com quatro tiofenos na cadeia principal a fim de avaliar se o comportamento frente ao tratamento térmico (morfologia) está relacionado como o fato do número de tiofenos na cadeia principal ser par.

ANEXO

Curva de calibração GPC: LaPPS 23



Curva de Calibração GPC: LaPPS 43



Broad Unknown Modified Universal Peak Table

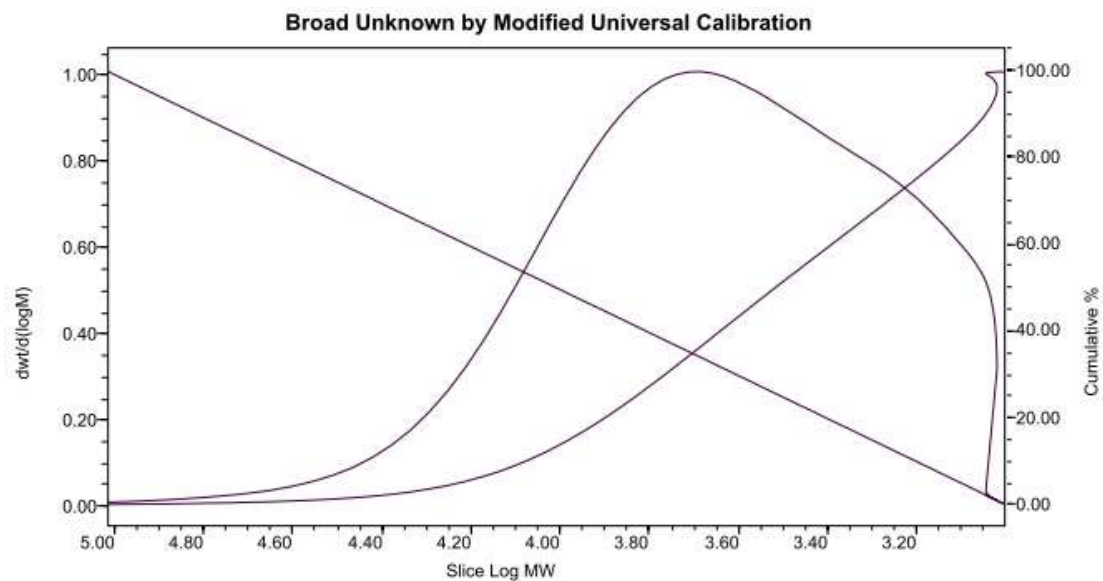
	Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mv (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1		10397	0.000117900	0.740000	0.110672	5497	11706	8710	10397	48263

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	2.129550	2.365882	4.122846	0.000117900	0.740000	0.110672

LaPPS 43

Curvas de calibração GPC: LaPPS 45



Broad Unknown Modified Universal Peak Table										
	Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mv (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1		4815	0.000117900	0.740000	0.062606	2502	5460	6041	4815	37897

Broad Unknown Modified Universal Peak Table						
	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	2.182112	2.778723	6.940621	0.000117900	0.740000	0.062606

LAPPS 45